



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Solange Vandresen

**PURIFICAÇÃO PARCIAL DE INULINA OBTIDA A PARTIR DE
YACON E RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS
ANTIOXIDANTES POR PROCESSOS DE SORÇÃO**

Florianópolis – SC

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Solange Vandresen

**PURIFICAÇÃO PARCIAL DE INULINA OBTIDA A PARTIR DE
YACON E RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS
ANTIOXIDANTES POR PROCESSOS DE SORÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, Área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Florianópolis – SC

2011

Solange Vandresen

**PURIFICAÇÃO PARCIAL DE INULINA OBTIDA A PARTIR DE
YACON E RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS
ANTIOXIDANTES POR PROCESSOS DE SORÇÃO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 06 de dezembro de 2011

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Mara Gabriela Novy Quadri,
Presidente e Orientadora - EQA/UFSC

Prof. Dr. Valdir Soldi,
Membro – QMC/UFSC

Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira,
Membro - EQA/UFSC

Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri,
Membro - EQA/UFSC

Prof.^a Dr.^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros,
Membro – DEQ/UEM

Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes,
Membro – ICA/UFMT

Este trabalho é dedicado a:
Laurentino (in memoriam), Dulce e seus frutos...
Ao querido Ademir

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em todas as suas formas de manifestação, pela força, por sempre guiar meus passos e me possibilitar essa conquista.

Aos meus pais Laurentino (in memoriam) e Dulce, ao meu noivo Ademir e a todos os meus familiares em quem encontrei incentivo, amor, sabedoria e compreensão durante toda a jornada de luta pela realização deste objetivo.

À minha orientadora, Professora Mara Gabriela Novy Quadri, que esteve sempre ao meu lado durante esses anos, me mostrando o caminho e, principalmente, me ensinando a andar sozinha. Agradeço também a Mara, não no seu papel de orientadora, mas pela pessoa sincera e batalhadora, que tive o prazer de conhecer.

À Stella Maris Resende, por me apresentar o fantástico mundo da pesquisa e por todos os seus valiosos ensinamentos e incansável paciência.

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao CPGENQ-UFSC pela oportunidade.

A todos os amigos e colegas do Laboratório de Sistemas Porosos, por toda a ajuda, carinho, apoio, compreensão, descontração e desabafo. Agradeço especialmente aos estudantes de iniciação científica Andréia e Fabrício, que trabalharam comigo nesta pesquisa e nunca mediram esforços para que esse trabalho fosse concluído.

Às companheiras e amigas que dividiram comigo quase todas as fases vividas durante o projeto e elaboração da tese: Marta Carolina, Taiana, Josiane, Fabíola e Lara. Certamente existe um pouco de cada uma nesse trabalho.

Aos amigos que incentivaram e auxiliaram no desenvolvimento desse trabalho.

Aos Professores Marcelo Maraschin, Regina de Fátima Peralta Muniz, Moreira, Valdir Soldi e Marinho Bastos Quadri, pelas valiosas discussões e/ou por colaborarem com as análises realizadas neste trabalho.

Ao Laboratório de Difração de Raios X da UFSC (LDRX), na pessoa do Professor Carlos E.M. Campos, pelas análises.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME), na pessoa de Deise Rebelo, pelas análises de MEV.

À BENEIO-Orafti por disponibilizar as amostras de inulina comercial.

Às empresas Purolite, Norit, AlphaCarbo Industrial Ltda, Bonechar e Carbonífera Criciúma pela doação das amostras de resina e carvão ativado testados.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

*“Só sabemos com exatidão quando sabemos
pouco; à medida que vamos adquirindo
conhecimento, instala-se a dúvida”.*

Johann Goethe

Novos insumos têm sido investigados para que possam atender às exigências do mercado consumidor atual, mais consciente da relação entre alimentação e saúde, que deseja produtos com benefícios múltiplos, associados ao sabor e à aparência. Em contrapartida, as indústrias tentam aproveitar, cada vez mais, os “resíduos” materiais provenientes das linhas de diversos produtos por meio do isolamento de compostos, muitas vezes com valor agregado muito maior do que o produto principal. Inulina do tipo frutanas, ou mais especificamente, frutooligossacarídeos (FOS) são abundantemente encontrados nas raízes de yacon. Devido a seus efeitos benéficos sobre a saúde, além do baixo valor calórico, os FOS estão se tornando cada vez mais importantes para a indústria, especialmente na alimentação de diabéticos. No entanto, durante o processamento o extrato de yacon rico em FOS sofre reações de escurecimento devido à presença de compostos fenólicos, prejudicando suas características sensoriais e visuais. Estes compostos, em contrapartida, apresentam grandes perspectivas de aplicações nas indústrias cosmética, farmacêutica e alimentícia, devido a possíveis efeitos antioxidantes. O presente trabalho avaliou a remoção dos principais compostos responsáveis pelo desenvolvimento da cor em extrato de yacon, usando o processo de adsorção em carvão ativado comercial. Foram testados cinco adsorventes com características diferentes. Foi selecionado aquele com melhor resposta para a descoloração do extrato e menor adsorção de açúcares totais e redutores. São mostrados os resultados da caracterização físico-química do adsorvente selecionado como ponto de carga zero, grupos funcionais de superfície, porosidade, área superficial e composição química. Isotermas e cinéticas de adsorção foram determinadas para o extrato de yacon e para dois compostos puros encontrados em quantidade significativa no yacon: ácidos gálico e cafeico. Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, enquanto os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Parâmetros termodinâmicos de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, a 20, 30, 40, 50 e 60 °C foram também determinados. Os resultados indicaram um processo de adsorção físico, melhor descrito pela isoterma de Langmuir. As características dos adsorbatos influenciaram o grau de afinidade com o

adsorvente, e ácido cafeico foi adsorvido em maior quantidade do que ácido gálico. Considerações a respeito do processo de purificação e os fatores responsáveis pela clarificação foram levantados. Visando agregar valor ao vegetal estudado, procedeu-se à recuperação dos compostos adsorvidos no carvão por processo de dessorção e uma avaliação de seu potencial como antioxidantes. Diferentes solventes, temperaturas e condições de pH foram testados, e o melhor rendimento para a recuperação de compostos fenólicos totais ($58,5 \pm 1,0\%$) foi obtido com a solução de etanol 60%, a uma temperatura de 30 °C. Os testes de capacidade antioxidante realizados no extrato dessorvido indicaram um sequestro de radicais DPPH de 78,6%, equivalente a uma concentração de fenólicos totais de $203,5 \pm 3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ EAG. Após a purificação parcial, o extrato de yacon foi concentrado e submetido a um processo de precipitação com solvente, para sua obtenção na forma de pó. Foram comparadas as diferenças entre os produtos nas formas pó e extrato, antes e após a clarificação com carvão ativado comercial. Depois da adsorção não foi detectada a presença de proteínas, observou-se melhora na cor e redução nos conteúdos de compostos fenólicos totais (85,2%), açúcares redutores (2,0%), carboidratos totais (8,1%) e FOS (10,8%) no produto na forma de extrato. No produto em pó, a purificação mostrou variações na temperatura de transição vítrea (T_g) e decomposição térmica, além de deslocamento e inversão de algumas bandas no espectro de FTIR, assim como variações na solubilidade. As análises de MEV e DSC contribuíram na explicação da instabilidade das amostras na forma de pó na temperatura ambiente, evidenciando o fenômeno de plastificação pela água. Os resultados de CLAE confirmam um grau de polimerização máximo de 10, evidenciando a presença de FOS no yacon.

Palavras-chave: adsorção, reações de escurecimento, dessorção, ácidos fenólicos, atividade antioxidante, precipitação com solvente, plastificação.

New inputs have been investigated in order to satisfy the market demands of current consumers, who are more aware of the relationship between food and health. Consumers want products with multiple benefits combined with agreeable flavor and attractive appearance. In order to satisfy such demands, industries increasingly utilize waste materials from different processes, which often have greater value than the main product. Inulin-type fructans or, more specifically, fructooligosaccharides (FOS) are found abundantly in yacon roots. Due to their beneficial effects on health, as well as low calorific value, FOS have become increasingly important to the food industry, especially companies producing dietetic products. However, during the yacon processing, more specifically, during the obtainment of the FOS-rich extract, sensorial and visual aspects are adversely affected due to the browning reactions. Fortunately, compounds resulting from the browning reactions have a wide variety of uses in the pharmaceutical and food industries as antioxidants. Due to this property it is of interest to investigate their recovery. In this context, this study evaluated the removal of the main compounds responsible for the color development in yacon extracts through adsorption onto commercial activated carbon. Five adsorbents with different characteristics were tested and that with the best response to the extract discoloration and lowest adsorption of total and reducing sugars was selected. The physicochemical characterization of the adsorbent was carried out, including point of zero charge, surface functional groups, porosity, surface area and chemical composition. The adsorption isotherms and kinetics were determined for the yacon extract and two pure compounds found in significant quantities in yacon: caffeic and gallic acids. The equilibrium data were fitted using Langmuir and Freundlich models and the kinetic data were fitted with pseudo-first and pseudo-second order models. The thermodynamic parameters of enthalpy, entropy and Gibbs free energy, at 20, 30, 40, 50 and 60 °C, were also determined. The results indicated that a physical adsorption process occurs which can be described by the Langmuir isotherm. The characteristics of the adsorbate influenced the adsorption and it was observed that caffeic acid was more efficiently adsorbed than gallic acid. As a consequence, the purification process was studied, along with the desorption process and the antioxidant

potential. Also, different solvents, temperatures and pH conditions were tested. The highest yield in the recovery of total phenolic compounds ($58.5 \pm 1.0\%$) was obtained with a 60% ethanol solution at a temperature of 30 °C. The antioxidant capacity indicated a DPPH radical scavenging of 78.6%, equivalent to a total phenolics concentration of $203.5 \pm 3.5 \text{ mg.L}^{-1}$ GAE. After partial purification, the yacon extract was concentrated and submitted to a precipitation process with solvent in order to obtain a solid phase as a powder. Differences between the products in the extract form and powder form were determined, before and after clarification with commercial activated carbon. After adsorption, the presence of protein was not detected; an improvement in the color was observed along with a reduction in the content of total phenolic compounds (85.2%), reducing sugars (2.0%), total carbohydrates (8.1%) and FOS (10.8%) in the extracted product. For the FOS powder, purification led to variations in the glass transition temperature (T_g) and thermal decomposition, and also the displacement and inversion of some bands in the FTIR spectrum, as well as variations in the solubility. The SEM and DSC analyses contributed to explaining the observed instability of the powder samples stored at room temperature, showing the phenomenon of plasticization by water. A maximum polymerization degree of 10, determined by HPLC analysis, confirmed the presence of FOS in the yacon extract.

Keywords: adsorption, browning reactions, desorption, phenolic acids, antioxidant activity, solvent precipitation, plasticization.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da Inulina.....	34
Figura 2: Fluxograma geral do processo de extração de inulina.	36
Figura 3: Tubérculos de yacon com e sem casca.	42
Figura 4: Estrutura química dos ácidos benzóicos.	45
Figura 5: Estrutura química dos principais ácidos cinâmicos	46
Figura 6: Estrutura dos ácidos quínico, cafeico e clorogênico.....	46
Figura 7: Exemplos de grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.	51
Figura 8: Classificação dos diferentes tipos de isotermas de adsorção sólido-vapor (I a VI) e tipos de histerese (H1 a H4)	57
Figura 9: Classificação geral para as isotermas de adsorção em fase líquida.....	59
Figura 10: Fluxograma do processo de obtenção do extrato de yacon e suas etapas de purificação e caracterização.	70
Figura 11: Espectro por energia dispersiva mostrando os picos dos elementos encontrados no carvão ativado.	86
Figura 12: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K (-196 °C) para o carvão ativado pulverizado.	88
Figura 13: Micrografias do carvão ativado comercial.....	90
Figura 14: Representação genérica do equilíbrio poliprótico dos ácidos fenólicos.....	91
Figura 15: Equilíbrio de adsorção dos ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon. C ₀ : concentração inicial; AG: ácido gálico; AC: ácido cafeico.....	96
Figura 16: Ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para os ácidos padrão gálico e cafeico e extrato de yacon. AG: ácido gálico; AC: ácido cafeico.....	97
Figura 17: Concentração de fenólicos totais nas temperaturas de 20 a 60 °C, após 1 hora de aquecimento.....	98
Figura 18: Plote de r em função da concentração inicial de fenólicos totais (mg.L ⁻¹) a 30 °C.....	101

Figura 19: Ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas dos ácidos padrão gálico e cafeico a 30 °C.	102
Figura 20a: Isotermas experimentais e ajustadas ao modelo de Langmuir de 20 a 60 °C para os padrões (a) ácido gálico; (b) ácido cafeico.	104
Figura 20b: Isotermas experimentais e ajustadas ao modelo de Langmuir de 20 a 60 °C para o extrato de yacon em (a) padrão ácido gálico; (b) padrão ácido cafeico.....	105
Figura 21: Capacidade de remoção de compostos fenólicos e carboidratos em extrato de yacon a 2,0 °Brix; concentração inicial: 185,50 mg.L ⁻¹ EAG ou 148,6 mg.L ⁻¹ EAC; pH inicial: 6,12, pH final: 5,15 (10 g.L ⁻¹ carvão).	109
Figura 22: Capacidade de recuperação de fenólicos totais (%) em função da condição de dessorção (pH, temperatura, solvente).	112
Figura 23: Capacidade de recuperação de fenólicos totais e concentração de fenólicos totais em função da concentração de etanol (%), na temperatura de 30 °C.	113
Figura 24: Ação de sequestro da forma radicalar (1) pelo antioxidante (AH), formando a espécie não radicalar (2)..	116
Figura 25: Porcentagem de DPPH remanescente em função da concentração de sólidos solúveis em solução de yacon ou em função da concentração de fenólicos totais (ampliação). EC ₅₀ é a quantidade de oxidante capaz de reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH.	117
Figura 26: Difratogramas de raios X das amostras de inulina com e sem tratamento com carvão, obtidas por processo de precipitação.....	125
Figura 27: Curvas de DSC das amostras de inulina de yacon obtidas por precipitação e secagem por liofilização. (1) Amostra tratada com carvão ativado; (2) Amostra sem tratamento.	126
Figura 28: Micrografias das amostras de inulina de yacon: a) não-tratada no início da análise e b) no final da análise; c) tratada com carvão ativado no início da análise e d) no final da análise; aumento de 100x.....	128
Figura 29: Espectro de FTIR das amostras de inulina de yacon tratada (linha preta); sem tratamento com carvão (linha azul) e comparação com a inulina comercial P95 extraída de chicória (linha vermelha).	131

Figura 30: Perfil cromatográfico da inulina de yacon tratada com carvão ativado.	133
Figura 31: Curvas de solubilidade das amostras de inulina extraídas de yacon com e sem tratamento com carvão ativado comercial.....	135

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Conteúdo de inulina, FOS e outros carboidratos em plantas comestíveis.....	35
Tabela 2: Composição química da raiz do yacon.	43
Tabela 3: Teor de frutanos em chicória, alcachofra de Jerusalém e yacon.	43
Tabela 4: Parâmetros da adsorção física e química.....	55
Tabela 5: Forma da isoterma de acordo com o fator de separação de Langmuir.	64
Tabela 6: Adsorventes testados para a purificação do extrato de yacon.	73
Tabela 7: Características gerais dos diferentes adsorventes testados na purificação do extrato de yacon.....	74
Tabela 8: Análise elementar do carvão ativado.....	86
Tabela 9: Grupos funcionais de superfície e ponto de carga zero determinados para o carvão ativado 3.	87
Tabela 10: Características texturais do adsorvente utilizado na purificação do extrato de yacon: resultados experimentais e fornecidos pelo fabricante.	89
Tabela 11: Informações sobre os ácidos fenólicos padrão: gálico e cafeico.	93
Tabela 12: Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para os padrões ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon.	95
Tabela 13: Parâmetros do ajuste ao modelo de Langmuir para os ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon, de 20 a 60 °C.	99
Tabela 14: Parâmetros do ajuste ao modelo de Freundlich para os ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon, de 20 a 60 °C.	100
Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos de adsorção dos ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon.....	107
Tabela 16: Capacidade de dessorção de fenólicos totais em diferentes concentrações etanol:H ₂ O, na temperatura de 30 °C.	112

Tabela 17: Propriedades físico-químicas dos extratos de yacon com e sem tratamento com carvão ativado.	120
Tabela 18: Parâmetros de cor dos extratos de yacon, com e sem tratamento com carvão ativado.	121
Tabela 19: Massa de sólido precipitado em função do volume de etanol adicionado no extrato de yacon a 50 °Brix.....	122
Tabela 20: Temperatura de transição vítrea e decomposição térmica de FOS em diferentes condições de tratamento.	130
Tabela 21: Identificação cromatográfica dos oligômeros de FOS de yacon.....	134

NOMENCLATURA

K	constante de equilíbrio da Lei de Henry (L.g^{-1})
K_{di}	constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)
q_{m}	capacidade de máxima adsorção do modelo de Langmuir (mg.g^{-1})
k_1	constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
Θ	fração de superfície coberta
q_t	quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1})
ΔE	diferença de cor
k, k'	constantes de adsorção
K_F, n_F	parâmetros empíricos do modelo de Freundlich (adimensional)
q, q_c	quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})
ΔG	energia livre de Gibbs (kJ.mol^{-1})
ΔH	entalpia de adsorção (kJ.mol^{-1})
ΔS	entropia de adsorção ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
a^*	dimensão oponente de cor: verde a vermelho
A_0	absorbância do branco (nm)
AC	ácido cafeico padrão
AG	ácido gálico padrão
A_s	absorbância da amostra (nm)
b	constante do modelo de Langmuir (L.mg^{-1})
b^*	dimensão oponente de cor: azul a amarelo
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Hallenda
BSE, ERE	imagem de elétrons retroespalhados
C	coordenada de cor: saturação
C, C_e	concentração de adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1})
CAP	carvão ativado pulverizado
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
C_0	concentração inicial de adsorbato em solução (mg.L^{-1})
DNS	ácido dinitrosalicílico
DPPH	2,2-Difenil-1-picril-hidrazil

DRX	difratometria de raios X
DSC	calorimetria exploratória diferencial
EAC	equivalente grama de ácido cafeico
EAG	equivalente grama de ácido gálico
EC ₅₀ , IC ₅₀	concentração eficiente ou concentração inibitória
EDS	espectroscopia de energia dispersiva de raios X
F	frutose
Fm	oligômeros lineares de inulina constituídos somente por frutose
FOS	frutooligossacarídeos
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
G	glicose
GFn	oligômeros lineares de inulina constituídos por glicose e frutose
GP	grau de polimerização
H	tonalidade cromática
h ₀	velocidade inicial de adsorção (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
IC	índice de cor
L*	coordenada de cor: luminosidade
LASIPO	laboratório de sistemas porosos
LCME	laboratório central de microscopia eletrônica
LDRX	laboratório de difração de raios X
m, n	número de unidades frutofuranosil
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NTU	unidade de medida de turbidez nefelométrica
pH _{pcz}	ponto de carga zero
POLIMAT	laboratório do grupo de estudos em materiais poliméricos
PPO	enzima polifenoloxidase
R	constante universal dos gases (8,31434 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
r	fator de separação para a isoterma de Langmuir (adimensional)
R ²	coeficiente de correlação
T _g	temperatura de transição vítrea (°C)
V	volume inicial da solução de adsorbato (L)
W	massa de adsorvente (g)

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	29
1.1 INTRODUÇÃO	29
1.2 OBJETIVOS GERAIS.....	31
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 INULINA.....	33
2.1.1 Definição	33
2.1.2 Ocorrência	34
2.1.3 Processos de obtenção e purificação da inulina.....	36
2.1.3.1 Obtenção de FOS em escala comercial	38
2.1.4 Propriedades físico-químicas, funcionais e aplicações tecnológicas	38
2.2 YACON	40
2.2.1 Yacon e compostos fenólicos	44
2.3 ADSORÇÃO – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	48
2.3.1 Fatores que influenciam a adsorção.....	49
2.3.2 Tipos de Adsorventes	50
2.3.3 Adsorção química e adsorção física.....	54
2.3.4 Equilíbrio de adsorção	55
2.3.4.1 Modelo de Langmuir	61
2.3.4.2 Modelo de Freundlich.....	64
2.3.5 Processo de dessorção.....	65
2.3.6 Cinética de adsorção	65
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	69
3.1 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE INULINA A PARTIR DE TUBÉRCULOS DE YACON	69
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	70

3.3 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	73
3.3.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})	75
3.3.2 Determinação dos grupos funcionais de superfície	75
3.3.3 Porosidade e área superficial	76
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e composição química	77
3.4 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO	77
3.4.1 Cinética de adsorção.....	77
3.4.2 Isotermas de adsorção.....	78
3.5 PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE INULINA DE YACON.....	79
3.5.1 Seleção do solvente	79
3.5.2 Condições de precipitação.....	80
3.6 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO OBTIDO POR PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO	80
3.6.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	80
3.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	81
3.6.3 Difractometria de raios X (DRX).....	82
3.6.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	82
3.6.5 Microscopia eletrônica de varredura	82
3.6.6 Curvas de solubilidade	83
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	86
4.1.1 Análises físico-químicas.....	86
4.1.2 Caracterização textural e morfológica.....	87
4.2 CARACTERÍSTICAS DOS ADSORBATOS, CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	91
4.2.1 Características dos adsorbatos	91
4.2.2 Cinética de adsorção.....	94
4.2.3 Isoterma de adsorção	97
4.2.4 Avaliação termodinâmica do processo de adsorção	106

4.2.5 Descontinuidades do processo de adsorção	108
4.2.6 Considerações sobre o processo de adsorção.....	109
4.3 CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS COMPOSTOS RECUPERADOS.....	111
4.3.1 Condições de dessorção	111
4.3.2 Análise da capacidade antioxidante.....	115
4.3.2.1 Extrato de yacon bruto.....	116
4.3.2.2 Atividade antioxidante em solução após dessorção....	118
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EXTRATO DE YACON E CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO	119
4.4.1 Caracterização físico-química dos extratos de yacon com e sem tratamento com carvão ativado comercial	119
4.4.1.1 Análises físico-químicas.....	119
4.4.1.2 Análise de cor.....	120
4.4.2 Condições de precipitação da inulina de yacon	121
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO FOS EM PÓ E EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO E PRECIPITAÇÃO.....	124
4.5.1 Caracterização da inulina de yacon em pó.....	124
4.5.2 Eficiência dos processos de extração e precipitação.....	136
5 CONCLUSÕES	139
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
ANEXOS	173

1.1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os consumidores estão mais conscientes da relação que existe entre alimentação e saúde, de modo que a indústria tem procurado oferecer produtos que apresentem benefícios múltiplos, associados ao sabor e à aparência. Além disso, as indústrias tentam aproveitar, cada vez mais, os “resíduos” materiais provenientes das linhas de diversos produtos por meio do isolamento de compostos, muitas vezes com valor agregado muito maior que o produto principal (GARCÍA-ARAYA et al., 2003; KAMMERER et al., 2007; KAMMERER et al., 2010a).

Inulina e oligofrutoses, respectivamente polímero e oligômero de frutose, cujas moléculas são unidas entre si por ligações glicosídicas do tipo β (2-1), são vastamente encontrados em plantas sob a forma de carboidratos de reserva. Ambos os carboidratos têm sido designados como prebióticos e fibras alimentares solúveis por sua não digestibilidade pelas enzimas do trato digestivo humano, estímulo seletivo do crescimento e atividade de bactérias intestinais promotoras de saúde, especialmente as bifidobactérias, baixo valor calórico e influência sobre a função intestinal e sobre os níveis lipídicos e de glicose (MENDOZA et al., 2001; HAULY e MOSCATTO, 2002; MOSCATTO et al., 2004; GLIBOWSKI e PIKUS, 2011).

A inulina é uma fibra dietética solúvel com um grau de polimerização (GP) variando de 2 a 60. As oligofrutoses ou frutooligossacarídeos (FOS) constituem-se de cadeias menores (inulina com GP de até 10 unidades). As diferenças no tamanho das cadeias de inulina e FOS causam diferenças nos atributos funcionais tecnológicos destes compostos. Por apresentar cadeia maior, a inulina é mais viscosa e menos solúvel e vem sendo empregada com sucesso como substituto de gordura em vários produtos como bolos, chocolates, embutidos, produtos lácteos. Os FOS possuem qualidades funcionais similares aos xaropes de sacarose ou glicose, com 30 a 50% do dulçor potencial da sacarose, porém com reduzido teor calórico ($1,5 \text{ kcal.g}^{-1}$). Contribuem para encorpar produtos lácteos e melhorar a umectância de produtos de

panificação, diminuir o ponto de congelamento de sobremesas congeladas, fornecem crocância a biscoitos, além de agir como aglutinantes em barras nutricionais. Os FOS têm despertado grande interesse na indústria, principalmente devido ao seu efeito antidiabético (WIEDMANN e JAGER, 1997; NINESS, 1999; NARAI-KANAYAMA et al., 2007; TÁRREGA et al., 2011; FANTE e NOREÑA, 2012). Inulina está sendo utilizada também como excipiente para fármacos, como agente anti-incrustante (carboximetil-inulina) na eliminação de deposição em superfícies, na alimentação animal, além de servir de matéria-prima para a produção de xarope de frutose, ácido cítrico, sorbitol, manitol, e outros (EISSENS et al., 2002; VAN LOO, 2007; MARTINOD et al., 2009; MEYER et al., 2011; CHI et al., 2011).

O processo de obtenção industrial de inulina, atualmente, se restringe praticamente a chicória, mas matérias-primas como alcachofra de Jerusalém e tubérculos de dália também são exploradas. Nesses materiais, o processamento dá origem a uma mistura de inulina e FOS, onde se aplicam processos de separação nessas diferentes frações, como a tecnologia de filtração com membranas, precipitação etc. Os FOS podem ser obtidos também por hidrólise parcial da inulina de alto grau de polimerização ou por reações de transfrutossilacção a partir da sacarose. Normalmente o produto obtido é seco por atomização (FRANCK, 2002; PASEEPHOL, 2008).

O yacon, uma planta de origem andina, mas cuja produção está aumentando significativamente no Brasil, vem despertando o interesse do mundo científico devido às suas características dietéticas e ao seu potencial como alimento funcional (DA SILVA, 2007; OJANSIVU et al., 2011). Diferente da maioria das raízes que armazenam carboidratos na forma de amido, o yacon armazena os carboidratos na forma de inulina. Os órgãos subterrâneos do yacon contêm de 60 a 70 % de frutanos do tipo inulina com GP máximo de 12 (VILHENA et al., 2000).

Segundo Oliveira e Nishimoto (2004) os frutanos, carboidratos de reserva encontrados nos órgãos subterrâneos de yacon são do tipo inulina, com grau de polimerização entre 3 e 10. Estes se diferenciam dos encontrados em espécies como alcachofra de Jerusalém, chicória e dália, os quais apresentam GP maior que 35 (OHYAMA et al., 1990; ASAMI et al., 1991; FUKAI et al., 1995; GOTO et al., 1995). Os frutanos de cadeias longas (polissacarídeos) dependem de processos de hidrólise para a obtenção de oligossacarídeos.

As raízes tuberosas de yacon contêm, além da inulina e outros compostos, polifenóis em quantidade significativa (2030 mg.kg⁻¹) com

predominância de ácido clorogênico ($48,5 \pm 12,9 \text{ mg.kg}^{-1}$) (LACHMAN et al., 2003). O alto teor de compostos fenólicos e aminoácidos como o L-triptofano, torna as raízes do yacon susceptíveis à reação de escurecimento enzimático, causado pela enzima polifenoloxidase (PPO). Nesta reação, a formação da melanina (pigmento escuro) deprecia muito a qualidade do produto, prejudicando as propriedades sensoriais, pois está relacionada a mudanças de cor, flavor e textura.

Apesar destes problemas relacionados à industrialização, o consumo de alimentos que contenham compostos fenólicos pode reduzir o risco de doenças humanas crônicas como câncer, aterosclerose, artrite, diabetes e doenças causadas pelo envelhecimento (HALLIWELL e GUTTERIDGE, 1999). Um número de estudos epidemiológicos tem revelado uma correlação inversa entre dietas ricas em fitoquímicos, dentre eles os compostos fenólicos, e a incidência de doenças associadas ao estresse oxidativo, como doenças cardiovasculares, AVCs e certas formas de câncer (CHEN et al., 1996; RICE-EVANS et al., 1996,1997; KING et al., 1999; KIM e KIM, 2000; CHENG et al., 2007).

Nesse sentido, a recuperação de compostos fenólicos como ingredientes funcionais torna-se muito atrativa, uma vez que, além dos efeitos benéficos relacionados à saúde, os compostos fenólicos recuperados de extratos de plantas, onde o escurecimento é indesejável por questões industriais, acaba valorizando a cadeia produtiva do alimento. Estes são subprodutos que, além de valiosos componentes nutracêuticos para a indústria de alimentos, podem ser aplicados nas indústrias cosmética e farmacêutica (KAMMERER et al., 2010a).

Com o intuito de estudar uma matéria-prima alternativa àquelas já exploradas industrialmente para a obtenção de inulina, além da possibilidade de obtenção de um produto sem a necessidade de posterior fracionamento, este trabalho apresenta um estudo da purificação parcial e caracterização da inulina extraída a partir de yacon. Além da obtenção e caracterização dos carboidratos, na forma de pó ou xarope, propõe-se a recuperação dos compostos fenólicos removidos na etapa de purificação parcial dos carboidratos.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo a determinação das condições de processo para obtenção de frutooligossacarídeos a partir de extrato de yacon, por precipitação com solvente. Para a purificação parcial do extrato devem-se determinar as condições para a adsorção dos

compostos fenólicos, principais responsáveis pela formação da cor, em carvão ativado comercial e subsequente recuperação destes compostos por processo de dessorção.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar o extrato líquido de yacon antes e depois do processo de adsorção, avaliando as transformações ocorridas;
- b) Selecionar e caracterizar um adsorvente adequado para adsorção de compostos fenólicos;
- c) Avaliar a efetividade e aplicar modelos capazes de descrever matematicamente o processo de adsorção envolvido na purificação do extrato;
- d) Determinar as melhores condições de recuperação dos compostos fenólicos adsorvidos do extrato de yacon;
- e) Avaliar a atividade antioxidante dos compostos fenólicos recuperados;
- f) Determinar as condições de precipitação dos carboidratos presentes no extrato purificado;
- g) Caracterizar físico-quimicamente o produto obtido na forma de pó e avaliar sua estabilidade física;
- h) Analisar o rendimento do processo de obtenção de inulina/FOS.

O presente capítulo traz uma revisão bibliográfica sobre o composto alvo desta pesquisa, da matéria-prima a partir do qual será obtido, assim como de alguns compostos relevantes presentes na estrutura do yacon. Também aborda alguns aspectos da teoria que envolve a etapa principal de purificação da inulina, o processo de sorção.

2.1 INULINA

2.1.1 Definição

A inulina e as oligofrutoses, polímero e oligômeros de D-frutose, respectivamente, são importantes como carboidratos de reserva em plantas. Ambas pertencem ao grupo das frutanas e são sintetizadas por uma grande variedade de plantas, aproximadamente 36.000 espécies, que representam 10 famílias (CARPITA, KAMABUS e HOUSLEY, 1989).

As frutanas podem ser classificadas em: levanas, polímeros lineares com ligações tipo $\beta(2\rightarrow6)$; compostos ramificados; polímeros que possuem ligações tipo $\beta(2\rightarrow6)$ e $\beta(2\rightarrow1)$; e inulina, que é um polímero linear com ligações glicosídicas $\beta(2\rightarrow1)$ (ROBERFROID, 1993). A Figura 1 mostra a estrutura da inulina.

A inulina é uma frutana polidispersa, constituída de uma mistura de polímeros e oligômeros superiores lineares de frutose. As unidades de β -D-frutofuranosil são mantidas entre si por ligações do tipo $\beta(2\rightarrow1)$, e possuem uma molécula de glicose na porção inicial de cada cadeia linear de frutose unida por uma ligação tipo $(\alpha1-\beta2)$, como na molécula de sacarose, representada pela letra m na Figura 1 (QUEMENER; THIBAUT; COUSSEMENT, 1997; ROBERFROID, 1993). O GP destas cadeias pode alcançar 60 unidades ou mais de frutosila (DE LEENHEER; HOEBREGS, 1994; VAN HAASTRECHT, 1995; ROBERFROID, 1993; IUB-IUPAC, 1982).

A hidrólise (ácida ou enzimática) da inulina produz oligômeros lineares, estruturalmente designados **GF_n**, em que G e F são glicose e frutose, e n representa o número de unidades frutofuranosil obtidas pela hidrólise; **F_m** é constituída apenas por frutose e m representa o número de unidades frutofuranosil obtidas. Os valores de n e m variam entre 2 e 9 (ROBERFROID, 1993; DE BRUYN et al., 1992), sendo que GF_n e F_m têm propriedades físico-químicas muito semelhantes. Embora se observe a presença de grupo terminal frutose redutor, os produtos tipo F_m são redutores, enquanto os GF_n são não-redutores. Oligômeros de frutose (a fração com baixo GP) são denominados de fruto-açúcar, frutooligossacarídeos (FOS) ou, de forma simplificada, oligofrutoses (ROBERFROID, 1993).

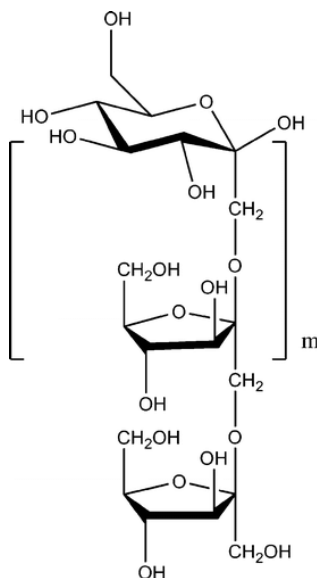


Figura 1: Estrutura da Inulina. Fonte: Naskar et al. (2010a).

2.1.2 Ocorrência

Depois do amido, os frutanos são os polissacarídeos mais abundantemente encontrados na natureza, estando presentes em muitas variedades de plantas e algumas bactérias. A inulina atua como um carboidrato de reserva em muitas plantas, sofrendo hidrólise endógena em moléculas de menor grau de polimerização, além de atuar na osmorregulação.

Isto permite a sobrevivência destas plantas durante o inverno em regiões frias e moderadamente frias (CARPITA; KAMABUS; HOUSLEY, 1989). A concentração de inulina nas plantas depende muito da variedade, do tempo decorrido desde a colheita até a utilização desta, e das condições de estocagem. (RUTHERFORD; WHITTLE, 1982; SUZUKI; CUTCLIFE, 1989). Van Loo et al. (1995) estudaram a presença de inulina em diversos produtos vegetais que fazem parte da dieta do oeste europeu. A Tabela 1 mostra o conteúdo de inulina, FOS e outros carboidratos em plantas alimentícias.

Tabela 1: Conteúdo de inulina, FOS e outros carboidratos em plantas comestíveis.

Planta	Parte comestível	inulina (%)	% FOS	Tipo de carboidrato
cebola	bulbo	2-6	2-6	glicose, frutose, sacarose
alcachofra	tubérculo	16-20	10-15	1-kestose
chicória	raiz	15-20	5-10	nd
alho-poró	bulbo	3-10	2-5	nd
alho	bulbo	9-16	3-6	1-kestose e neokestose
alcachofra	folhas	3-10	<1	nd
banana	fruta	0,3-0,7	0,3-0,7	glicose, frutose, Sacarose, neokestose
centeio	cereal	0,5-1	0,5-1	Nistose e neokestose
cevada	cereal	0,5-1,5	0,5-1,5	1-kestose
trigo	cereal	1-4	1-4	1-kestose, nistose, neokestose
dente de Leão	folhas	12-15	ND	nd
yacon	raiz	3-19	3-19	nd
barba de bode	folhas	4-11	4-11	nd
“murnong”	raiz	8-13	ND	nd
“salsify”	tubérculo	4-11	ND	nd

nd = informação não disponível. Fonte: Van Loo et al., 1995

2.1.3 Processos de obtenção e purificação da inulina

O processo de obtenção de inulina em pó segue basicamente o fluxograma mostrado na Figura 2.

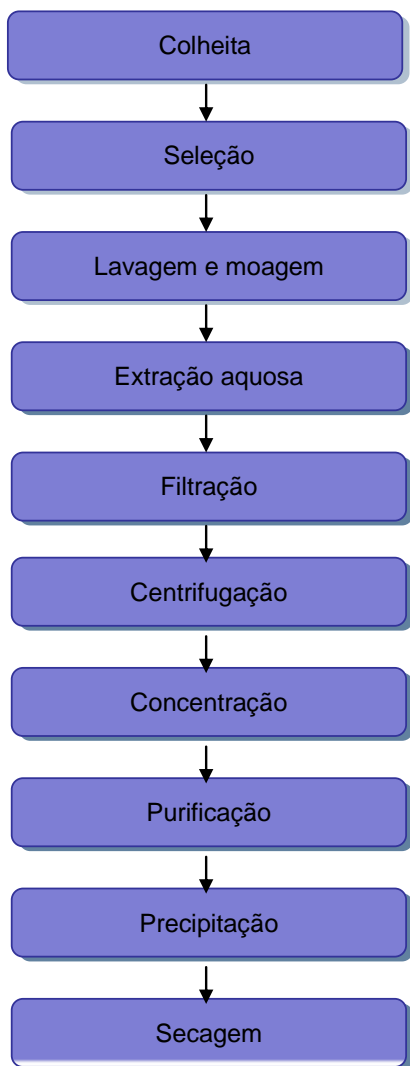


Figura 2: Fluxograma geral do processo de extração de inulina. Adaptado de Leite (2001); Franck (2002); Nogueira (2002); Lopez-Molina et al. (2005).

Os processos variam uns em relação aos outros no que tange às condições específicas de cada etapa. López-Molina et al. (2005) obtiveram inulina de alcachofra utilizando ultrafiltração na etapa de filtração e concentração. Os sacarídeos obtidos foram precipitados por resfriamento a baixa temperatura (-24 a 16 °C). Franck (2002) desenvolveu um processo de produção de extrato de inulina a partir de raízes de chicória, com extração em água quente, purificação em resina de troca iônica e secagem por atomização. Nogueira (2002) extraiu inulina de raízes de chicória por autoclavagem e concentração a vácuo até 22 °Brix; o produto final foi obtido por secagem em atomizador após ser misturado com amido. Leite (2001), também a partir da chicória, obteve inulina por meio de extração em água quente (80 °C durante 1 hora) e posterior resfriamento e congelamento para separação de fases. O extrato na forma de pó foi obtido por atomização após formulação com amido como agente encapsulante. Carvalho et al. (1998) extraíram inulina de raízes de *Vernonia herbácea* em solução fervente de etanol 80%, seguida de imersão em água, por diversas vezes, com posterior concentração, congelamento, descongelamento e centrifugação para obtenção de frutanas com alto peso molecular. Silva (1996) *apud* Leite (2001), para inulina de chicória, utilizou os processos de desmineralização, ultrafiltração, descoloração e remoção de componentes amargos durante a etapa de purificação. Hoehn et al. (1983) *apud* Leite (2001), descreveram um processo para obtenção de xarope de frutose a partir da inulina extraída de alcachofra de Jerusalém. Segundo os autores, temperaturas elevadas (entre 80 e 90 °C) produzem um extrato mais puro, removendo compostos nitrogenados.

Yaginuma (2007) estudou a extração de inulina de yacon a quente e a frio. A purificação do extrato foi feita por resinas poliméricas em colunas sucessivas. Na primeira etapa de purificação o extrato passou pelo processo de adsorção utilizando a resina de troca iônica C150 (Purolite do Brasil LTDA) para a retirada de sais. Em seguida, o extrato foi submetido à passagem em resina de troca iônica A860 S para a retirada de pigmentos e, finalmente, o tratamento em resina PCR 642Ca permitiu a separação dos açúcares presentes (inulina, glicose, frutose, sacarose).

Galante (2008) estudou diferentes condições para a extração da inulina do alho (*Allium sativum* L. var. Chonan), avaliando o efeito da temperatura sobre o rendimento em sistema tipo batelada, e da vazão quando em fluxo contínuo em sistema de coluna de leito fixo. Dentre os processos avaliados, a extração em coluna com passagem única de solvente mostrou ser a mais vantajosa, no que se refere ao teor de

inulina extraído, tempo de extração, e economia de energia e equipamentos para o sistema.

2.1.3.1 Obtenção de FOS em escala comercial

Diversas formulações são encontradas no comércio, cuja matéria-prima é, principalmente, a raiz de chicória (ANÔNIMO, 1993). Do ponto de vista de obtenção industrial para fins comerciais, os FOS podem ser divididos em dois grupos:

- aqueles obtidos a partir da inulina de chicória por hidrólise ácida ou enzimática controlada. A hidrólise enzimática utiliza inulinase, sendo este o processo de obtenção dos produtos *Raftilose*® (Orafti Ltda., Bélgica), e *Frutafit*® (Imperial-Suikner Unie, Holanda). O GP desses produtos varia de 1 a 7 unidades de frutose;
- os obtidos por reação enzimática de transfrutoseilação em resíduos de sacarose, pela ação da enzima β -frutofuranosidase. Os FOS formados a partir dessa atividade enzimática contêm GP entre 2 e 4 unidades de frutose unidas por ligações $\beta(2-1)$, com um resíduo de glicose terminal. Esse FOS são produzidos e comercializados no Japão como *Neosugar*®, *Meiologo*®, *Profeed*® e *Nutraflora*® (Meiji Seika Ltda), na Europa como *Actilight*® pela Béghin Meiji Industries e, no Brasil, como *F.O.S.*® pela Nutramed Produtos Funcionais Ltda. (FORTES e MUNIZ, 2009).

2.1.4 Propriedades físico-químicas, funcionais e aplicações tecnológicas

A inulina comercial purificada em pó é branca e apresenta odor e sabor neutros. Por serem carboidratos não redutores, os frutanos não sofrem reação de *Maillard* (DREVON e BORNET, 1992). Sua solubilidade em água é de aproximadamente 6% a 10 °C, passando a 35% a 90 °C, o que dificulta seu emprego à temperatura ambiente. A inulina tem uma capacidade de ligação de água de 2:1, ou seja, duas moléculas de água para cada molécula de inulina (FONTANA et al., 1994b, SILVA, 1996). De acordo com Dan et al. (2009), inulina extraída de chicória (99% de pureza, Sigma) tem uma capacidade de ligação com a água de 1,37 g/ml, o que é

equivalente a 2,5 mols de água por mol de átomo de oxigênio da molécula (considerando 5 átomos de O por unidade repetida de inulina). Ainda segundo os pesquisadores, esse biopolímero pode se auto-organizar em meio aquoso a partir de uma concentração crítica de agregação, resultando na formação de estruturas supramoleculares com geometria globular. Essa modificação estrutural pode ser atribuída a efeitos combinados de ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas.

A funcionalidade da inulina depende de sua concentração quando em solução. À medida que a concentração aumenta, a viscosidade também aumenta, podendo formar gel a partir de 30% em sólidos. O tempo necessário para formação do gel é de 30 a 60 minutos, formando-se quase que instantaneamente quando o teor de sólidos chega a 40 – 45%. O gel de inulina é muito cremoso, com textura ao toque semelhante à da gordura (GRUHN, 1994) devido à formação de microcristais quando misturada em água ou leite (NINESS, 1999). O gel é afetado pelo tamanho da cadeia, ou grau de polimerização de inulina, concentrações de mono e dissacarídeos presentes, tamanho das partículas, método de preparação, temperatura, adição de outros hidrocolóides, presença de cátions mono e divalentes, além da disponibilidade de água (SILVA, 1996).

A diferença no tamanho das cadeias entre inulina e oligofrutoses é o fator que promove os diferentes atributos funcionais tecnológicos destes compostos. As oligofrutoses ou FOS possuem cadeias menores e qualidades funcionais similares aos xaropes de sacarose ou glicose. Exercem o mesmo papel que a sacarose, com a vantagem de apresentar menor valor calórico e enriquecer o teor de fibras. Adicionalmente, são utilizadas em combinação com adoçantes de alta intensidade em substituição à sacarose, fornecendo um perfil de doçura bem balanceado e mascarando o sabor residual de aspartame (WIEDMANN e JAGER, 1997).

A não digestibilidade da inulina e das oligofrutoses, devido ao tipo de ligação $\beta(2\rightarrow1)$ entre as cadeias, tem permitido sua utilização como fibra alimentar, ou seja, são resistentes à hidrólise pelas enzimas alimentares humanas (TROWEL; BURKITT, 1986; SÁ e FRANCISCO, 1999; LEE e PROSKY, 1995; HOEBREGS, 1997). A definição fisiológica de fibra alimentar relaciona-a a uma melhora da função intestinal. Embora não haja uma lista oficial das funções fisiológicas que a fibra deve possuir para se enquadrar nesta definição, geralmente os efeitos fisiológicos aceitos de fibra incluem, além de um efeito sobre a função intestinal, a melhora de parâmetros lipídicos sanguíneos, com valor calórico reduzido (ROBERFROID, 1993).

Observa-se uma diminuição dos triacilgliceróis e níveis de colesterol plasmáticos em pacientes hipercolesterolêmicos (BRIGHENTI et al., 1995; FIORDALISO et al. 1995; HATA et al. 1983; HIDAKA et al. 1986; KOK et al. 1996; SANNO, 1986; YAMASHITA; KANAI e ITAKUCA, 1984).

As fibras alimentares, especialmente as solúveis ou viscosas, como é o caso dos FOS, efetivamente diminuem o colesterol sérico e as concentrações do colesterol LDL, que tem papel central na patogênese da aterosclerose, podendo contribuir para a proteção contra doenças coronárias (ANDERSON, 1990). Observa-se que as fibras podem também atuar sobre fatores de risco para doenças coronárias como hipertensão, obesidade e diabetes (ASCHERIO et al., 1992; MANSON et al., 1995; ANDERSON, 1995b).

Além dos benefícios ao metabolismo lipídico, a influência protetora e inibitória da inulina e oligofrutoses no desenvolvimento do câncer e crescimento de tumor vem sendo muito discutido (MILNER, 1994; ROBERFROID, 1991; WILLIAMS; DICKERSON, 1990). A inulina e as oligofrutoses estimulam seletivamente o crescimento de bifidobactérias e mantêm em níveis baixos os Bacteroides, Clostridia ou coliformes, contribuindo para a prevenção de câncer de cólon (GIBSON; ROBERFROID, 1995; GIBSON et al., 1995).

Efeitos adicionais à saúde devidos ao aumento da absorção de minerais, principalmente o cálcio, também estão sendo relacionados ao consumo de inulina e oligofrutoses (DELZENNE et al. 1995; OHTA et al. 1994). A ingestão frequente diminui ou previne a perda de massa óssea, cálcio e fósforo dos ossos de ratos gastrectomizados (OHTA et al. 1998), e a perda de densidade mineral óssea por ratos ovariectomizados (TAGUCHI et al. 1994). No entanto, segundo Lopez et al. (2000) trabalhos futuros são ainda necessários para a validação dos resultados obtidos até agora com relação à absorção de minerais.

2.2 YACON

A história do yacon remonta aos camponeses andinos, que acreditavam que a espécie fosse uma erva daninha. De acordo com Pérez Arbeláez (1956), o yacon foi exibido pela primeira vez na Europa no começo do século XX. Durante os anos 80 houve crescimento do interesse pela safra de yacon fora dos Andes, o que estimulou pesquisas sobre a planta nos países andinos.

Nas últimas três décadas, o cultivo de yacon tem se estendido a outros continentes e na atualidade é cultivado em muitos países fora dos Andes. Em 1985 o yacon chegou ao Japão, país onde tem se realizado a maior quantidade de investigações científicas referentes ao manejo agrônomo, à composição química, às propriedades sobre a saúde e desenvolvimento de produtos processados (LACHMAN et al., 2004). Do Japão foi introduzido no Brasil no início dos anos 90, com consumo expressivo em meados dos anos 2000 (SANTANA e CARDOSO, 2008). Atualmente é produzido nas regiões Sul e Sudeste, com destaque para os Estados de São Paulo e Santa Catarina (DA SILVA, 2007; OJANSIVU et al., 2011). Em Santa Catarina, agricultores têm oferecido o produto em lojas especializadas na venda de produtos naturais, orgânicos ou medicinais. A empresa Naturys comercializa o yacon na forma de batata desidratada ou batata *chips* (NATURYS, 2010).

Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) é uma herbácea perene, pertencente à Família *Asteraceae*, sendo dotado de um sistema radicular que origina caules aéreos pilosos esverdeados (QUINTEROS, 2000), de altura entre 1,5 a 3 m. O sistema de raiz é composto de 4 a 20 tubérculos de armazenagem com massa entre 200 a 500 g, podendo atingir 25 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro e um extenso sistema de raízes finas e fibrosas. As raízes tuberosas são, na sua maioria, fusiformes, mas frequentemente adquirem formatos irregulares devido ao contato com pedras do solo e a pressão de outras raízes (ROBINSON, 1997). As cores dos tubérculos variam consideravelmente, podendo ser branca, creme, branca com estrias roxas, roxas, rosas e amarelas. A casca é marrom, rosa, roxa, creme ou branca (Figura 3).



Figura 3: Tubérculos de yacon com e sem casca.

As raízes apresentam teores significativos de potássio, fósforo e ferro (NIETO, 1994). O suco de yacon é rico em aminoácidos essenciais livres (KAPULER & GURUSIDIAH, 1994), sendo asparagina, glutamina, prolina e arginina os encontrados em maior concentração (ASAMI et al., 1989). A composição química da raiz de yacon é mostrada na Tabela 2. Os carboidratos presentes nas raízes de yacon são frutose, glicose, sacarose e oligossacarídeos de baixo GP (3 a 10); podem-se encontrar ainda traços de amido e frutanos com GP maior que 10 (ASAMI et al., 1989; OHYAMA et al., 1990). Asami et al. (1991) constataram que os oligofrutanos de baixo GP (média de 4,3) correspondem a 67% em base seca dos carboidratos do yacon logo após a colheita, sendo que os FOS entre GF₂ e GF₅ representam 70% dos açúcares totais, os frutanos 0,23% e o amido 0,04%. A proporção de oligofrutanos e monossacarídeos variam significativamente durante o ciclo de crescimento da planta e depois da colheita (ASAMI et al., 1991; FUKAI et al., 1995). Os FOS são degradados a açúcares simples à medida que o tempo de armazenamento aumenta (OHYAMA et al., 1990), quando se observa o surgimento de sabor doce (ZARDINI, 1991).

Tabela 2: Composição química da raiz do yacon.

Componentes (mg/100g de raiz)	Lizárraga et al. (1997) * (base úmida)	Nieto (1994)
Água (g)	70 – 93	84,8**
Proteínas (g)	0,4 – 2,0	3,7
Lipídios (g)	0,1 – 0,3	1,5
Carboidratos (g)	-	-
Fibras (g)	0,3 – 1,7	3,4
Cinzas (g)	0,3 – 2,0	3,5
Cálcio (mg)	23	80
Cobre (mg)	-	0,009
Ferro (mg)	0,3	0,096
Zinco (mg)	-	0,390
Fósforo (mg)	21	120
Potássio (mg)	-	2.200
Sódio (mg)	-	10
Carotenos (mg)	0,08	-
Retinol (mg)	10	-
Tiamina (mg)	0,01	-
Riboflavina (mg)	0,10	-
Niacina (mg)	0,33	-
Ácido ascórbico (mg)	13	-

* Lizárraga et al. (1997), citado por Robinson, 1997 ** - raiz tuberosa fresca

FOS são encontrados também em chicória e alcachofra, com GP variável. A Tabela 3 mostra que o yacon possui quantidade de FOS competitiva com aqueles utilizados para extração comercial.

Tabela 3: Teor de frutanos em chicória, alcachofra de Jerusalém e yacon.

Espécie	Teor	
	Base Úmida (%)	Base Seca (%)
Chicória	24	73,6
Alcachofra de Jerusalém	22	74
Yacon	>20 ⁽¹⁾	67 ⁽²⁾

Modler (1994)⁽¹⁾, Voragen (1998) e Asami et al. (1991)⁽²⁾.

2.2.1 Yacon e compostos fenólicos

O yacon é rico em compostos fenólicos, sendo o papel destes importante na qualidade organoléptica e nutricional dos produtos vegetais. São compostos que têm influência sobre a fisiologia e bioquímica do vegetal, tais como crescimento, escurecimento enzimático, proteção a patógenos, atuação contra raios ultravioleta e outras condições de estresse que podem interferir na pós-colheita (ESCARPA e GONZALEZ, 2001; RICE-EVANS et al., 1997; SINGLETON e KRATZER, 1969; TUCK e HAYBALL, 2002).

A presença dos compostos fenólicos em plantas tem sido muito estudada por estes apresentarem atividade farmacológica, por inibirem a oxidação lipídica, a proliferação de fungos, além de participarem de processos responsáveis pela cor, adstringência e aroma em vários alimentos. Esses compostos englobam desde moléculas simples até outras com alto grau de polimerização. Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares e proteínas (SOARES, 2002).

Ribéreau-Gayon (1968), *apud* Soares (2002), classificou os compostos fenólicos em três classes, conforme sua abundância e forma de apresentação: *pouco distribuídos na natureza*, *fenólicos poliméricos* e *largamente distribuídos na natureza*.

A família dos compostos fenólicos pouco distribuídos na natureza é formada por um número reduzido deles, embora estes sejam encontrados com certa frequência. Neste grupo estão os fenóis simples, o pirocatecol, a hidroquinona, o resorcinol e os aldeídos derivados dos ácidos benzóicos, que são constituintes dos óleos essenciais, como a vanilina.

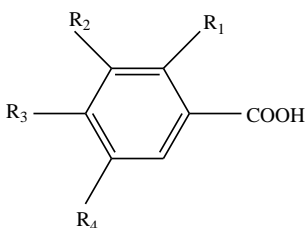
Dentre os fenólicos poliméricos mais conhecidos encontram-se os taninos e as ligninas. Os taninos são compostos de alto peso molecular, que conferem ao alimento a sensação de adstringência. São classificados em dois grupos, de acordo com sua estrutura: taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os primeiros contêm um núcleo central de glicose ou um álcool poliidríco, esterificado com ácido gálico ou elágico, e são facilmente hidrolisáveis com ácidos, bases ou enzimas. Os outros são polímeros de catequina e/ou leucoantocianidina, dificilmente hidrolisáveis por tratamento ácido. As ligninas são polímeros complexos de grande rigidez e resistência mecânica, e sua hidrólise alcalina libera uma grande variedade de derivados dos ácidos benzóico e cinâmico.

No grupo dos fenólicos largamente distribuídos na natureza estão dois grandes grupos: os flavonóides e derivados, e ácidos fenólicos (ácidos benzóico, cinâmico e seus derivados) e cumarinas. Os

flavonóides e seus derivados são formados pelas antocianidinas, flavonas, flavonóis e, com menor frequência, as auronas, chalconas e isoflavonas, dependendo do lugar, número e combinação dos grupamentos participantes da molécula.

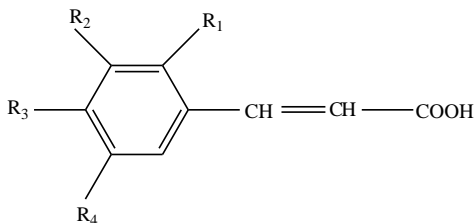
Os ácidos fenólicos caracterizam-se por terem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula, conferindo propriedades antioxidantes tanto para os alimentos como para o organismo, e sendo, por isso, indicados para o tratamento e prevenção do câncer, doenças cardiovasculares e outras doenças (SOARES, 2002). São divididos em três grupos, dentre os quais são de interesse neste trabalho:

- ácidos benzóicos, que possuem sete átomos de carbono (C_6-C_1). São os ácidos fenólicos mais simples encontrados na natureza, e suas fórmulas gerais e denominações estão representadas na Figura 4.
- ácidos cinâmicos, que possuem nove átomos de carbono (C_6-C_3), sendo sete os mais comumente encontrados no reino vegetal (Figura 5).



$R_1=OH \rightarrow$ Ácido Salicílico; $R_1=R_4=OH \rightarrow$ Ácido Gentísico; $R_3=OH \rightarrow$ Ácido p-hidróxibenzoico; $R_2=R_3=OH \rightarrow$ Ácido Protocatequínico; $R_2=OCH_3$; $R_3=OH \rightarrow$ Ácido Vanílico; $R_2=R_3=R_4=OH \rightarrow$ **Ácido Gálico**; $R_2=R_4=OCH_3$; $R_3=OH \rightarrow$ Ácido Siringico.

Figura 4: Estrutura química dos ácidos benzóicos. Fonte: Soares (2002).



$R_1=R_2=R_3=R_4=H \rightarrow$ Ácido cinâmico; $R_1=OH \rightarrow$ Ácido o-cumárico;
 $R_2=OH \rightarrow$ Ácido m-cumárico; $R_3=OH \rightarrow$ Ácido p-cumárico; $R_2=R_3=OH \rightarrow$ **Ácido Cafeico**;
 $R_2=OCH_3$; $R_3=OH \rightarrow$ Ácido Ferúlico; $R_2=R_4=OCH_3$; $R_3=OH \rightarrow$ Ácido Sinápico

Figura 5: Estrutura química dos principais ácidos cinâmicos. Fonte: Soares (2002).

Os ácidos fenólicos, além de se apresentarem sob sua forma natural, podem também se ligar entre si ou com outros compostos. A combinação mais importante destes ácidos ocorre com o ácido cafeico, o qual, associado a um álcool-ácido cíclico, denominado ácido quínico, forma o ácido clorogênico, como mostra a Figura 6 (SOARES, 2002; ANGELO e JORGE, 2007).

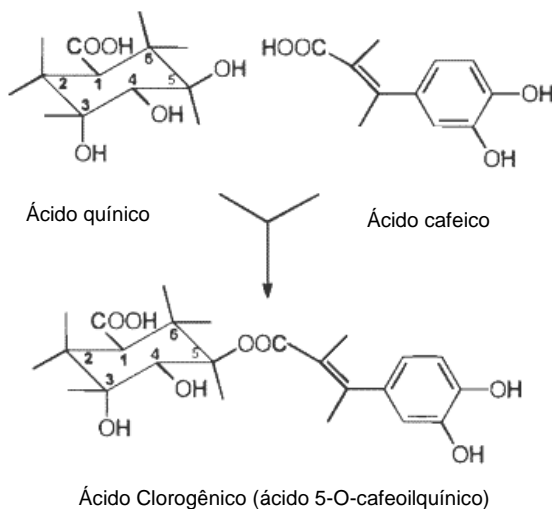


Figura 6: Estrutura dos ácidos quínico, cafeico e clorogênico. Adaptado de Friedman (1997).

Muitos destes compostos fenólicos apresentam potencial químico e biológico, propriedades antioxidantes, quelantes, de sequestro de radicais livres, antiinflamatórias, antialérgicas, antimicrobiana, antiviral, anticarcinogênica, quimiopreventiva e de filtragem UV. A maioria deles são fitoquímicos. A baixa incidência de doenças coronárias, aterosclerose e alguns tipos de câncer têm sido correlacionados por diversos autores com o conteúdo de fenólicos do óleo de oliva, transformando-os como alvos potenciais para as indústrias farmacêutica e alimentícia (MOTA et al., 2008). Modulam, ainda, a atividade de vários sistemas enzimáticos, promovendo a saúde ante a fatores químicos e físicos estressantes para o organismo (NEVES e Da SILVA, 2007).

O ácido gálico, devido à sua importante atividade biológica como antioxidante e antiviral, é comumente usado nas indústrias farmacêutica, alimentícia e de pigmentos. Os ácidos trans-cinâmicos são usados como aromatizantes na produção de índigo sintético e em certos produtos farmacêuticos. Porém, sua principal utilização é na fabricação de metil, etil e benzil ésteres para a indústria de perfumes (MOTA et al., 2008).

Compostos fenólicos, principalmente ácido clorogênico e outros derivados do ácido cafeico foram identificados em tubérculos de yacon em quantidade majoritária. Além desses, foi verificado também a presença dos ácidos protocatequínico, ferúlico, rosmarínico, gálico, gentísico e cafeico (VALENTOVÁ et al., 2006).

De acordo com Takenaka et al. (2003) o suco de yacon contém 850 ppm de compostos fenólicos, os quais geralmente apresentam propriedades antioxidantes. Outros pesquisadores (NEVES e DA SILVA, 2007; LACHMAN et al., 2003) afirmam que o teor de compostos fenólicos atinge 2030 mg.kg^{-1} , com predominância de ácido clorogênico ($48,5 \pm 12,9 \text{ mg.kg}^{-1}$) e derivados de ácido cafeico.

O yacon tem sido reportado como uma fonte importante da enzima fenol oxidase, a qual catalisa a oxigenação de compostos fenólicos a quinonas e que, após polimerização, apresentam os típicos pigmentos marrons ou pretos, conhecidos da oxidação enzimática de frutas e vegetais (VALENTOVÁ e ULRICHOVÁ, 2003). Segundo Butler e Rivera (2004), os taninos e polifenóis se concentram na subcamada da casca, e por isso o produto se torna rapidamente escuro quando, depois da retirada da casca, o produto é exposto ao ar.

O escurecimento é um dos principais problemas da indústria de beneficiamento de frutas e vegetais, sendo promovido por oxidação enzimática dos fenóis ou escurecimento não enzimático. O último é favorecido por tratamentos de calor e inclui uma ampla variedade de

reações, tais como reação de *Maillard*, caramelização e oxidação química dos fenóis (SHAHIDI e NACZK, 1995).

O escurecimento enzimático de frutas e vegetais é uma das principais causas de perda de qualidade (MARTINEZ e WHITAKER, 1995). Está primeiramente relacionado à oxidação de compostos fenólicos endógenos em o-quinonas altamente instáveis, as quais são posteriormente polimerizadas em melaninas. O grau de escurecimento depende da natureza dos compostos fenólicos endógenos, da presença de oxigênio, substâncias redutoras, íons metálicos, pH, temperatura, e atividade endógena da polifenoloxidase, a principal enzima envolvida na reação (YORUK e MARSHALL, 2003).

Após serem retirados do suco de extração, a importância intrínseca dos compostos fenólicos justifica sua recuperação como ingredientes funcionais. Deve-se ter em vista que, além dos efeitos benéficos relacionados à saúde, este subproduto pode ser utilizado nas indústrias cosmética e farmacêutica (KAMMERER et al., 2010a).

Além do interesse na obtenção de inulina a partir de tubérculos de yacon, parcialmente purificada e descolorida, a recuperação de fenólicos torna-se grandemente atrativa. Por isso, o presente trabalho sugere, após a clarificação do suco de yacon, subsequente recuperação de fenólicos por processo de dessorção.

Ao nosso conhecimento, não estão disponíveis na literatura estudos da recuperação dos compostos fenólicos obtidos a partir de tubérculos de yacon. Este foi o motivo para a petição de um depósito de patente (Anexo 1).

2.3 ADSORÇÃO – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A adsorção é uma operação de transferência de massa, na qual moléculas de uma fase fluida (gás ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas (CAVALCANTE JR., 1998; LATOURETTE e POMBEIRO, 1991; RUTHVEN, 1984, 1991; GOMIDE, 1988).

O *adsorvente*, ou *substrato*, é o componente em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; chama-se *adsortivo* o fluido em contato com o adsorvente, e *adsorbato*, ou *sorbato*, a espécie química retida pelo adsorvente.

2.3.1 Fatores que influenciam a adsorção

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção, dentre os quais citam-se (RUTHVEN, 1984; ANIA et al., 2001; SALAME e BAANDORZ, 2003):

Temperatura: normalmente as reações de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação e, assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;

pH: o pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{pcz}).

Natureza do adsorvente e do soluto: as características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato, como a solubilidade e número de solutos a serem adsorvidos influenciam na taxa e na capacidade de adsorção;

Solubilidade: o aumento da solubilidade dificulta a atração do adsorvente, pois grupos polares do adsorbato geralmente dificultam a adsorção destes quando em soluções aquosas, pela alta afinidade com a água;

Polaridade: a polaridade superficial do adsorvente corresponde à afinidade com substâncias polares. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os apolares são hidrofóbicos;

Velocidade de agitação: a diminuição da espessura da camada limite aumenta a taxa de transferência de massa, além de dispersar as partículas de forma homogênea;

Área superficial do adsorvente: uma grande área superficial específica é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande, em volume limitado, inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de

tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização dos adsorventes por meio da adsorvidade.

Com relação à porosidade os poros podem ser classificados em três categorias, segundo as normas da IUPAC (1982):

Microporos: possuem diâmetro médio menor que 20 Å e contribuem principalmente para a adsorção de moléculas pequenas;

Mesoporos: com diâmetro médio entre 20 e 500 Å, são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como os corantes;

Macroporos: > 500 Å, são normalmente considerados sem importância para a adsorção; Sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

As superfícies dos adsorventes são bastante heterogêneas devido às diferenças na sua composição. Essa heterogeneidade da superfície dos sólidos tornou-se uma característica importante do processo de adsorção, pois criou uma variedade de adsorventes, cada qual com afinidade para determinados adsorbatos (CHEN e WU, 1996).

2.3.2 Tipos de Adsorventes

Dentre os diferentes tipos de adsorventes disponíveis, os que serão tratados neste trabalho são aqueles com possibilidade de aplicação na remoção de compostos fenólicos, com enfoque principal ao carvão ativado.

Carvão ativado: é formado por pequenas camadas grafíticas hidrofóbicas com superfície irregular, desordenada e heterogênea (SOTO et al., 2011). A heterogeneidade da superfície dos carvões ativados advém de duas fontes, a geométrica e a química, e ambas contribuem para as propriedades únicas de sorção dos carvões. A heterogeneidade geométrica é resultante das diferenças na forma e tamanho dos poros e fendas. A heterogeneidade química está associada aos diferentes grupos funcionais, além de várias impurezas que podem também estar presentes na superfície do carvão, como componentes inorgânicos ou cinzas (DABROWSKI et al., 2005). Ambas as fontes dependem do tipo de precursor e tratamentos a que foram submetidos o adsorvente.

A composição química superficial determina a carga da superfície, a hidrofobicidade e densidade eletrônica na estrutura de grafite (CASTILLA, 2004). Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio. A natureza precisa da estrutura carbono-oxigênio ainda não está totalmente estabelecida, mas o resultado de estudos com diferentes técnicas aponta para os grupamentos carbonila, carboxila, fenol, hidroxila, enol, lactona, aldeído, cetona, hidroquinona, éter, pirona etc (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998; DABROWSKI et al., 2005). Estes grupos influem nas propriedades de adsorção do material e também na reatividade, conferindo ao carvão características ácido-base (BOEHM, 2002). A Figura 7 mostra um esquema da estrutura gráfica do carvão ativado ligado aos diferentes grupamentos que podem estar presentes na superfície. Lembrando que os grupos funcionais não estarão dispostos da forma como apresentado na Figura 7, que é apenas ilustrativa.

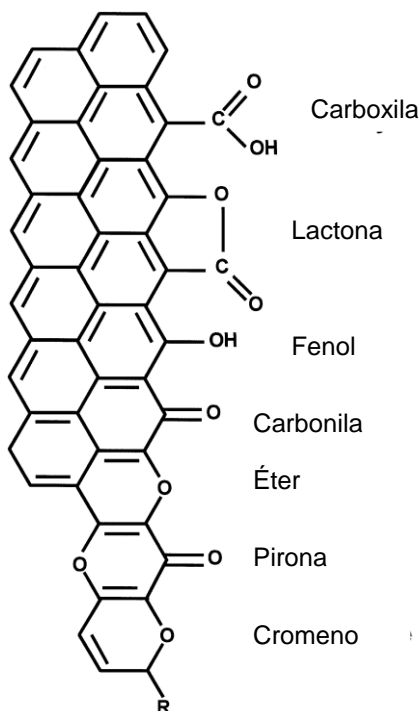


Figura 7: Exemplos de grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado. Fonte: Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998).

Quando um material carbonáceo é submerso em água, desenvolve-se sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação dos grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva, que ocorre em carvões sem grupos nitrogenados, é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons π , presentes nas camadas grafênicas, que atuam como bases de Lewis (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998; CASTILLA, 2004).

A fim de controlar a distribuição do tamanho de poros e/ou aumentar a porosidade, modificar a superfície ou melhorar a carbonização as técnicas de ativação física ou ativação química, ou ainda a combinação de ambas, têm sido amplamente utilizadas.

O processo químico de ativação consiste em misturar a matéria-prima a uma solução de agente químico ativante e carbonizar a mistura resultante na ausência de oxigênio. O produto carbonizado é resfriado e lavado, sendo recuperado o agente químico ativante, influenciando no processo de pirólise. As temperaturas utilizadas estão na faixa de 400 °C a 1000 °C (YANG, 2003). As substâncias mais utilizadas como agente químico ativante são cloreto de zinco, sulfeto de potássio, tiocianato de potássio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, cloreto de cálcio e ácido fosfórico. A ativação química conduz a materiais com um maior teor em grupos funcionais oxigenados, resultantes dos agentes ativantes usados e das baixas temperaturas a que são obtidos, comparativamente com os materiais obtidos por ativação física.

O processo físico é basicamente um processo de oxidação do carvão e ocorre quando o material é submetido à alta temperatura, que varia de 800 °C a 1000 °C com baixo teor de oxigênio, mantendo a queima controlada para evitar a queima total do material, também conhecida como carbonização. A ativação acontece quando é injetado no material, vapor de água, ar ou dióxido de carbono. Nesse processo ocorrem reações e a formação de gases, efeito das reações existentes entre os agentes ativantes e o carbono (matéria-prima já modificada). O material é resfriado, lavado, peneirado e separado por divisão de tamanho de partículas (RODRIGUEZ-REINOSO et al., 1995; YANG, 2003).

Os carvões ativados são geralmente produzidos a partir de materiais de baixo-custo, com ampla disponibilidade, com facilidade de

ativação e regeneração após o uso, baixo conteúdo de matéria inorgânica e baixa degradabilidade sob condições de armazenamento, etc (DABROWSKI et al., 2005; SOTO et al., 2011). Materiais que possuem alto teor de carbono tais como casca de coco, carvão mineral (antracito, betuminoso e lignito), madeira de alta e baixa densidade, turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais, resíduos agroindustriais, casca e caroços de frutas, entre outros têm sido utilizados (SOTO et al., 2011).

Os carvões comerciais estão disponíveis nas formas de pó (carvão ativado pulverizado), granulado ou peletizado, e a escolha do tipo de carvão depende da aplicação e dos componentes a serem adsorvidos. O carvão em pó é geralmente utilizado para aplicação em fase líquida, em processos do tipo contínuo ou descontínuo. São mais indicados para casos em que há variação na concentração de alimentação.

Resinas: adsorventes sintéticos poliméricos que incluem materiais de natureza hidrofílica ou hidrofóbica, como copolímeros de poliestireno-divinilbenzeno, polimetacrilato, copolímeros divinilbenzeno-etilvinilbenzeno e vinilpiridina. Apesar de apresentar área superficial específica menor do que os carvões ativados, os adsorventes poliméricos são duráveis, inertes e estáveis quimicamente, e possuem alta capacidade de adsorção, eficiência, seletividade e facilidade de regeneração, com custo relativamente baixo e toxicidade limitada. A regeneração não-térmica reduz os custos de energia, permitindo que as resinas sejam aplicadas nos setores alimentício e farmacêutico (SOTO et al., 2011).

As resinas de troca iônica são formadas por uma matriz polimérica, baseada em compostos inorgânicos, polissacarídeos ou resinas sintéticas, e um grupo funcional. Dependendo da carga, positiva ou negativa do grupo do íon ativo, a resina age como um trocador de cátion ou ânion. Dependendo da afinidade dos grupos ionizáveis presos às estruturas das resinas, elas se classificam como fortes ou fracas. As resinas catiônicas fortes contêm ácidos sulfônicos como grupos funcionais, enquanto as catiônicas fracas apresentam como grupos funcionais os ácidos carboxílicos. As aniônicas fortes têm grupamentos quaternários de amônia e as fracas aminas terciárias (SOTO et al., 2011).

Minerais: adsorventes minerais incluem materiais siliciosos, argilas e zeólitas naturais, que também apresentam capacidade de troca iônica. A modificação química desses materiais pode aumentar a afinidade por determinados adsorbatos (SOTO et al., 2011). A

modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite expandir suas aplicações, gerando materiais com novas aplicações. Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, tratamentos físicos por liofilização, ultra-som e plasma, entre outras (VIGNOLA, 2011).

2.3.3 Adsorção química e adsorção física

A interação entre um soluto e uma superfície adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. Conforme a natureza das forças envolvidas, podem-se observar dois tipos de adsorção, a física e a química. A Tabela 4 mostra uma diferenciação das características entre os dois fenômenos.

Na adsorção física, ou fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o substrato e o adsorbato são relativamente fracos, envolvendo principalmente interações de van der Waals. É um processo que ocorre normalmente com a deposição de uma ou mais camadas de adsorbato sobre a superfície. Neste tipo de adsorção, a energia de ligação substrato-adsorbato apresenta valores de entalpia em torno de 20 kJ.mol^{-1} , sendo, por estas características, na maioria dos casos um processo reversível.

A adsorção química, ou quimissorção, resulta de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente. Neste tipo de adsorção ocorre uma importante transferência de elétrons, equivalente à formação de uma ligação química entre o adsorbato e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças da adsorção física, e são limitadas à cobertura da monocamada. Neste tipo de adsorção, uma vez que as interações entre o substrato e o adsorbato são de natureza iônica e/ou covalente, o valor entálpico pode variar de 250 a 500 kJ.mol^{-1} , sendo um processo que apresenta interesse para a catálise heterogênea (AIROLDI e FARIAS, 2000). A adsorção química diz-se não-dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. O processo contrário é denominado dissociativo (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Tabela 4: Parâmetros da adsorção física e química. Fonte: Ruthven (1997).

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção (ΔH)	Baixo, menor que 1-5 vezes o calor latente de vaporização	Alto, maior que 1-5 vezes o calor latente de vaporização
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies adsorvidas
Faixa de temperatura	Significativa somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma gama extensa de temperaturas
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do sorbato	Com transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre o sorbato e a superfície
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

A adsorção física representa o fenômeno da maioria dos processos de separação. Estes modelos de adsorção dependem fundamentalmente da temperatura, e em geral, sua elevação provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente, ocasionado pela dessorção do sorbato (NASSAR e MAGDY, 1997).

2.3.4 Equilíbrio de adsorção

Como qualquer outro equilíbrio de fases, a distribuição de um adsorbato entre as fases fluida e adsorvida é governada pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são normalmente apresentados na forma de isotermas, que são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio da fase adsorvida com a concentração da fase fluida (ou a pressão parcial) a uma temperatura fixa. Quando uma quantidade de adsorvente é colocada em contato com um fluido contendo o adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido.

Para ensaios em sistema estático, feitos a diferentes concentrações iniciais, a quantidade de soluto adsorvida sobre o sólido é dada pelo balanço de massa na solução (Equação 1):

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{W} \quad (1)$$

em que q é a massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente, V o volume da solução de soluto, C_0 e C as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, de soluto em solução, e W a massa de adsorvente.

A representação gráfica da quantidade de soluto adsorvida na superfície da matriz sólida, (q), em função da concentração de soluto em solução, (C), no equilíbrio, é denominada isoterma de adsorção.

A representação da dinâmica de adsorção de um processo de difusão utilizando sólidos porosos pode ser caracterizada de duas formas: por meio do equilíbrio de adsorção monocomponente e por meio do equilíbrio de adsorção multicomponente, de acordo com a quantidade de sorbatos.

O equilíbrio de adsorção monocomponente ocorre devido ao contato entre um sorbato e um adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, estabelecendo desta forma uma relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvido no sólido e a concentração do sorbato na fase fluida. A relação mais simples é representada por uma isoterma linear, que se refere à região da Lei de Henry (RUTHVEN, 1984).

Com o aumento da concentração, os efeitos de competição em relação aos sítios de adsorção e a interação entre as moléculas adsorvidas tornam-se importantes, e a forma da isoterma torna-se mais complexa. As isotermas de adsorção física sólido-vapor observadas experimentalmente, foram classificadas por Brunauer et al. (1940) em cinco tipos diferentes. De acordo com Sing et al. (1985), por recomendação da IUPAC, a maioria das isotermas de fisissorção pode ser agrupada em seis tipos, como mostrado na Figura 8. É importante ressaltar que esta classificação está relacionada ao tipo de poro e refere-se à caracterização textural do adsorvente. Uma classificação geral das isotermas em fase líquida, conhecida como isotermas de Giles, será abordada a seguir.

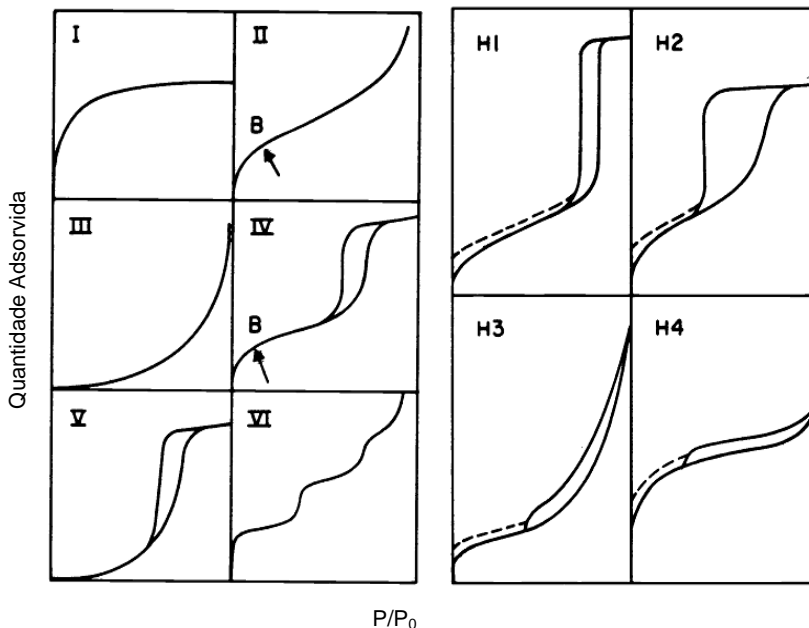


Figura 8: Classificação dos diferentes tipos de isothermas de adsorção sólido-vapor (I a VI) e tipos de histerese (H1 a H4). Adaptado de Sing et al. (1985).

As isothermas do tipo I são características de sólidos microporosos com áreas superficiais relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando p/p_0 tende a 1. Esta isoterma representa também a adsorção química, para o caso em que o valor limite corresponde à formação de uma monocamada molecular.

No caso das isothermas II (isothermas em forma de S ou sigmóide) e III, a quantidade adsorvida tende a valores elevados quando a pressão relativa tende a 1. Correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorrem em sólidos não-porosos ou macroporosos. Para o tipo II, o ponto de inflexão B indica o estágio em que a cobertura de uma monocamada está completa, e que com o aumento da pressão ou da concentração, outras camadas são formadas.

As isothermas dos tipos IV e V correspondem respectivamente às isothermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (diâmetro médio de 20 a 500 Å), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito e corresponde ao

enchimento completo dos capilares. A parte inicial da isoterma do tipo IV segue o mesmo caminho da isoterma do tipo II, com a presença do ponto B indicando a cobertura da monocamada.

Os tipos III e V são relativamente raros e correspondem aos sistemas em que as interações entre as moléculas do adsorbato são mais fortes que entre adsorbato e adsorvente. Nestes casos, a adsorção de moléculas do gás é inicialmente lenta até que a cobertura da superfície é suficiente para que as interações entre moléculas livres e adsorvidas comecem a dominar o processo (MYERS, 1999).

A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não-porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau equivale à capacidade de cada monocamada.

A Figura 8 mostra também os diferentes tipos de histereses sólido-vapor que podem ocorrer, e que geralmente estão associados ao fenômeno de condensação capilar em estruturas mesoporosas. A histerese do tipo 1- (H1), caracterizada por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada, representa materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Disso resulta uma distribuição estreita dos tamanhos de poros.

A histerese do tipo 2, em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical, corresponde a uma distribuição definida de tamanhos e formas de poros. Geralmente associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). A histerese do tipo 3 caracteriza-se por dois ramos da isoterma assintóticos em relação à vertical $p/p_0 = 1$ e está associada a agregados não-rígidos de partículas, em forma de placa, originando poros em fenda. A histerese do tipo 4 apresenta os dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa. Este tipo também está associado a poros estreitos em fenda, e sua forma, semelhante à isoterma do tipo I, é sugestiva de microporosidade (SING et al., 1985).

Assim como no caso da adsorção sólido-vapor, as interações entre adsorbato e adsorvente em sistemas sólido-líquido podem ser classificadas em duas categorias: adsorção física; relativamente fraca e reversível e adsorção química; com interações fortes e algumas vezes irreversíveis. Devido às diversas possibilidades de mecanismos de adsorção, uma variedade de formas de isotermas foi determinada experimentalmente (MYERS, 1999).

Uma forma geral de classificação das isotermas de adsorção em fase líquida é mostrada na Figura 9, que apresenta quatro tipos fundamentais (L, S, H e C), baseados na forma da isoterma em baixas concentrações. Os subgrupos (1, 2, 3 e 4) foram determinados pelo comportamento das isotermas em altas concentrações (MYERS, 1999). Estas isotermas são também conhecidas como isotermas de Giles (GILES et al., 1960).

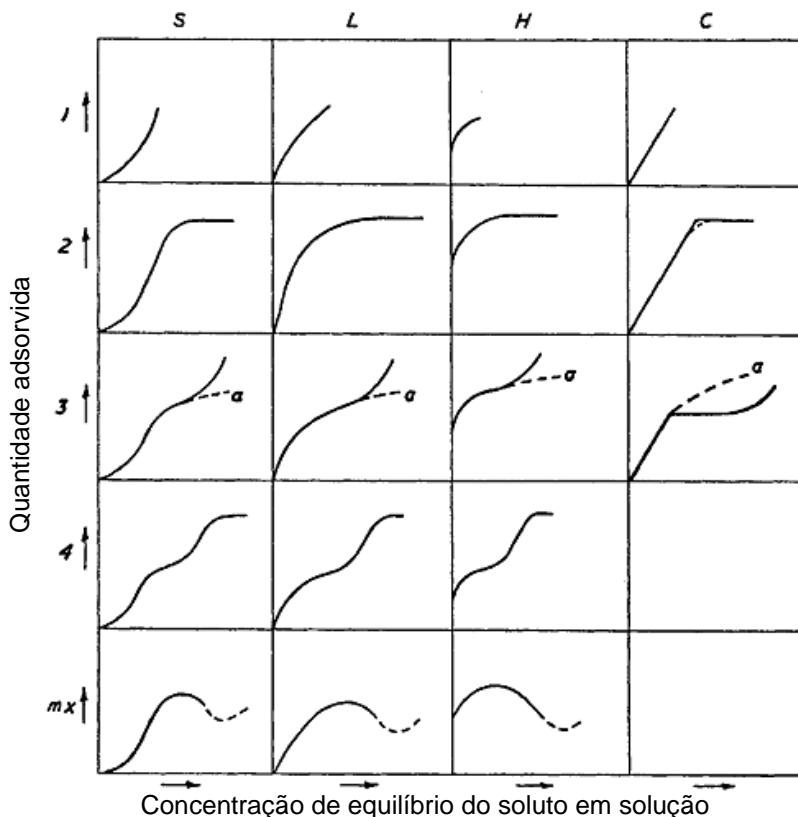


Figura 9: Classificação geral para as isotermas de adsorção em fase líquida.
Fonte: Giles et al. (1960).

A isoterma do tipo L (Langmuir) é a mais comum e é identificada por uma região inicial L1 côncava com relação ao eixo da concentração. Com o aumento da concentração do adsorbato, a isoterma alcança um

platô (L2), seguido por uma seção convexa ao eixo de concentração (L3). Se a região de L3 atinge um segundo platô, passa a ser chamada de L4. Esta família de isothermas pode ser comparada aos tipos I, II e IV para a adsorção em fase vapor, mostradas na Figura 8 (MYERS, 1999).

As curvas do tipo L são as mais conhecidas. Possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos (GILES et al., 1974). A curva L2 ocorre, provavelmente, na maioria dos casos de adsorção em soluções diluídas. (GILES et al., 1960).

Nas isothermas da classe S (forma sigmoidal), o declive inicial é convexo ao eixo de concentração (S1), e é frequentemente quebrado por um ponto de inflexão levando à forma característica S2. Aumentos na concentração são paralelos àqueles da classe L. Estas isothermas são correspondentes aos tipos III e IV para a adsorção em fase gasosa (MYERS, 1999). As isothermas do tipo-S tem duas causas. Em primeiro lugar, forças atrativas soluto-soluto na superfície podem causar adsorção cooperativa que leva a forma S. Em segundo lugar, a adsorção de um soluto pode ser inibida por uma reação concorrente dentro da solução, como uma reação de complexação (GILES et al., 1974).

A isoterma H, ou de alta afinidade, ocorre como resultado de uma adsorção muito forte em baixas concentrações de adsorbato, em que logo em seguida o equilíbrio é alcançado. Altas concentrações levam a comportamentos similares aos observados para as classes L e S.

A última classe de isothermas é a do tipo C. Possuem inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do adsorbato entre a solução e a superfície do sólido. Estas isothermas não são observadas para sólidos com superfícies homogêneas, mas ocorrem em sistemas em que o sólido é microporoso.

O subgrupo 2 indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. Já o subgrupo 3 é caracterizado por uma subida após um ponto de inflexão. No 4, observa-se a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido. E por fim, o subgrupo mx que apresenta um máximo a altas concentrações e representa um caso raro, indicando que em altas concentrações de adsorbato as interações adsorbato - adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato – adsorvente (GILES et al., 1974).

De um modo geral, este sistema de classificação tem se mostrado muito útil no fornecimento de informações a respeito dos mecanismos de adsorção. No entanto, a adequação de um modelo teórico aos dados experimentais obtidos pode propiciar com precisão a quantificação dos

resultados de adsorção, de uma forma matematicamente simples e acessível.

Dentre os vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção em fase líquida, os mais conhecidos são os modelos de Langmuir e Freundlich, apresentados a seguir.

2.3.4.1 Modelo de Langmuir

O tratamento quantitativo formulado por Langmuir descreve o processo de adsorção correspondente a uma isoterma do tipo I, em fase gasosa, ou da classe L, no caso de adsorção em fase líquida. Baseia-se em quatro suposições, que são (LANGMUIR, 1918):

- 1) a adsorção ocorre em um número definido de sítios na superfície;
- 2) cada sítio pode abrigar somente uma molécula;
- 3) a energia de adsorção é igual para todos os sítios;
- 4) não existem forças de interação entre moléculas adsorvidas adjacentes, o que implica que a habilidade de uma molécula adsorver em um dado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

Devido ao número de sítios por unidade de massa ser fixo, a adsorção pode ocorrer até que a condição de equilíbrio seja atingida. Isto geralmente corresponde à condição de uma completa cobertura da monocamada das espécies adsorvidas sobre a superfície do sólido.

Embora essas suposições dificilmente sejam alcançadas na prática, a capacidade do modelo em expressar acuradamente uma significativa quantidade de dados de adsorção de uma forma matematicamente simples e acessível, o torna inestimável como base para estudos de adsorção (MYERS, 1999).

Dessa forma, se a taxa de adsorção é proporcional à concentração de soluto no fluido (C), e a fração de área superficial do adsorvente que está desocupada é $(1 - \Theta)$, em que Θ corresponde à fração de superfície coberta, tem-se:

$$\text{Taxa de adsorção} = kC(1 - \Theta) \quad (2)$$

em que k é uma constante. A suposição de homogeneidade dos sítios de superfície significa que k tem o mesmo valor para todos os sítios. O fato

de somente uma camada monomolecular ser adsorvida significa que a taxa de adsorção é proporcional a $(1 - \Theta)$, ou seja, a adsorção deve terminar quando $\Theta = 1$.

A taxa de dessorção é suposta proporcional à quantidade de soluto adsorvido, e consequentemente:

$$\text{Taxa de dessorção} = k' \Theta \quad (3)$$

em que k' é outra constante. Equacionando as duas taxas dadas, tem-se:

$$kC(1 - \Theta) = k' \Theta \quad (4)$$

ou

$$\Theta = \frac{kC}{(k' + kC)} = \frac{bC}{(1 + bC)} \quad (5)$$

em que $b = k/k'$, a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção. Assim pode-se escrever a Equação 5 da seguinte forma:

$$\Theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bC}{1 + bC} \Rightarrow q = \frac{bq_m C}{1 + bC} \quad (6)$$

em que q_m é a capacidade de máxima adsorção que pode ser atingida. Fisicamente, q_m representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície quando uma completa cobertura da monocamada é atingida.

Quando a concentração de sorbato C se torna muito baixa, a expressão reduz-se à Lei de Henry, e:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{q}{C} \right) = bq_m = K \quad (7)$$

em que K , como no modelo da isoterma linear, representa a constante de equilíbrio da Lei de Henry.

As forças de adsorção atuantes no sistema liberam calor, que corresponde à diferença de entalpia entre a fase fluida e a fase adsorvida. A relação entre a constante de equilíbrio K , que pode ser obtida por aproximação a partir da multiplicação de b e q_m do modelo de Langmuir, e a temperatura T , dada pela equação de van't Hoff, permite

uma estimativa da entalpia de adsorção, ΔH (kJ.mol⁻¹), de acordo com a Equação 8 (RUTHVEN, 1984):

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8)$$

Considerando os efeitos de entropia do sistema, ΔS (J.mol⁻¹.K⁻¹), e ΔH independente da temperatura, a equação 8 pode ser reescrita como:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

A energia livre de Gibbs, ΔG (kJ mol⁻¹), pode então ser determinada pela relação termodinâmica representada pela equação 10:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

Nas equações 8, 9 e 10 R é a constante universal dos gases (8,31434 J.mol⁻¹. K⁻¹) e T a temperatura (K). Valores negativos de entalpia de adsorção indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção. Um ΔG negativo indica uma reação espontânea, enquanto valores negativos para a entropia sugerem uma diminuição da desordem das moléculas durante a adsorção (ZAWANI et al., 2009).

A isoterma de Lagmuir na forma adimensional pode ser escrita como:

$$Y = \frac{x}{r + (1-r)x} \quad (11)$$

em que x corresponde a C / C_{ref} , a concentração máxima na fase fluida, com Y sendo igual q / q_m , a concentração máxima na fase sólida. r é denominado de fator de separação, sendo definido como:

$$r = \left[x \frac{(1-Y)}{Y(1-x)} \right] \quad (12)$$

Para a isoterma de Langmuir este valor pode ser definido como:

$$r = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (13)$$

em que C_o é a concentração inicial da solução e b é a constante de Langmuir. Estes parâmetros indicam a forma da isoterma de acordo com a Tabela 5 (NGAH e LIANG, 1999).

O modelo clássico de Langmuir é o modelo teórico mais simples utilizado para representar o processo de adsorção em monocamada. (CAVALCANTE JR., 1998; RUTHVEN, 1984, 1991; ATKINS, 1994; COONEY, 1999).

Tabela 5: Forma da isoterma de acordo com o fator de separação de Langmuir.

Fator de separação, r	Tipo de isoterma
$r > 1$	desfavorável, indicando que o soluto tem tendência a ficar na fase líquida
$r = 1$	linear
$0 < r < 1$	favorável, com tendência do soluto a passar para a fase sólida
$r = 0$	irreversível. Uma vez adsorvido, a dessorção se faz, se possível, somente com a mudança das condições de sorção

2.3.4.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1926) (Equação 14) considera a adsorção em multicamadas, e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. Em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir (FRITZ et al., 1981), sendo que o calor de adsorção depende da concentração na fase sólida.

$$q = K_F C^{1/n_F} \quad (14)$$

em que K_F e n_F são os parâmetros empíricos de Freundlich. O parâmetro n_F dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores

de n_F no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável.

A equação de Freundlich não pode ser reduzida, a baixas concentrações, à lei de Henry, contudo, ela sempre fornece uma boa aproximação sobre uma vasta faixa de condições. A forma matemática desta equação pode ser explicada como sendo resultante da heterogeneidade energética da superfície (RUTHVEN, 1991; GLASTONE, 1966; ATKINS, 1994; COONEY, 1999).

2.3.5 Processo de dessorção

O processo de dessorção, ou eluição, é aquele em que as espécies moleculares ou atômicas que estavam presas ao sólido deixam esta superfície e passam para a fase fluida ambiente.

Teoricamente, a uma mesma temperatura, as curvas de adsorção e dessorção deveriam ser superpostas. Quando este fenômeno não ocorre, diz-se haver histerese. Segundo Robert (1989), este fenômeno está geralmente associado com a condensação capilar. A adsorção ocorre sobre as paredes dos poros até que, a partir de uma dada espessura de filme, a condensação capilar acontece. Quando o poro está preenchido a isoterma de adsorção está concluída. A dessorção deve ocorrer, evidentemente, a partir dos meniscos existentes nos poros cheios, devendo-se diminuir a pressão para que este fenômeno possa ocorrer.

2.3.6 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. O mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas:

- a) difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície dos adsorventes através da camada limite;
- b) adsorção das moléculas do adsorbato na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- c) difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior da partícula;
- d) adsorção no interior da partícula.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação: com aumento da concentração do adsorbato e agitação da mistura, pode-se acelerar a difusão dos adsorbatos da solução para a superfície do sólido. A segunda e quarta etapas são dependentes da natureza das moléculas em solução, e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SUN e XIANGJING, 1997).

De forma mais simplificada, considera-se que há somente duas regiões distintas na fase líquida: uma região com um filme estagnado de espessura σ , em que reside toda a resistência à transferência de massa externa e uma região bem misturada, fora do filme estagnado, em que não existe resistência à transferência de massa.

Existem vários modelos de cinética relatados na literatura que procuram descrever quantitativamente o comportamento cinético durante o processo de adsorção. Cada modelo tem sua própria limitação e são obtidos de acordo com as suposições experimentais e teóricas feitas (SANTHY e SELVAPATHY, 2005; DABROWSKI, 2001).

Modelos simples que permitem analisar a cinética de adsorção são dados por equações empíricas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. A Equação de Lagergren, ou de pseudo-primeira ordem, é dada pela Equação 15:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (15)$$

em que, k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem, q_t (mg.g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo t (min), e q_e corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}).

Após a integração e aplicação das condições de contorno, $q_t = 0$ quando $t = 0$, e $q_t = q_e$ quando $t = t$. Da Equação 15, obtém-se a Equação 16 (WU et al., 2001; SAG e AKTAY, 2002).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (16)$$

Os dados cinéticos para o processo de adsorção podem ser também representados pela equação que descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Embora este modelo não tenha nenhum significado físico, se ajusta muito bem a vários sistemas. É baseado na

capacidade de adsorção no equilíbrio por parte do adsorvente (Equação 17), em que k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) (HO e McKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Por integração e aplicação das condições de contorno $t = 0$, e $q_t = 0$, tem-se (Equação 18).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (18)$$

A velocidade inicial de adsorção, h_0 , ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) pode ser calculada pela Equação 19:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (19)$$

Os modelos empíricos acima, embora muito práticos, não fornecem informações a respeito do mecanismo de adsorção, o que pode ser feito por um modelo como o de difusão intraparticular. Proposto por Weber e Morris (1963), *apud* Ong, Sang e Lim (2007) e Sathishkumar et al. (2007), supõe que a difusão intraparticular pode ser obtida da Equação 20:

$$q_t = K_{di} \sqrt{t} \quad (20)$$

em que q_t é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1}) no tempo t e k_{di} a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$). Estudos têm indicado que a adsorção pode ocorrer em duas ou mais etapas. A primeira etapa é a adsorção na superfície externa (etapa instantânea); a segunda é a adsorção gradual, em que a velocidade da difusão intrapartícula é a etapa controladora; e a terceira etapa é o estágio final do equilíbrio, quando a difusão intrapartícula começa a diminuir lentamente devido às concentrações extremamente baixas do soluto na solução (WU et al., 2001).

3.1 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE INULINA A PARTIR DE TUBÉRCULOS DE YACON

Os tubérculos de yacon da variedade amarela foram obtidos no estabelecimento “Direto do Campo” em Florianópolis – SC. As raízes são provenientes de São Paulo. O processo utilizado para a extração foi adaptado da metodologia de Van Loo et al. (1995). Yaginuma (2007), em um trabalho realizado no LASIPO – UFSC comparou os métodos de extração a quente e a frio, obtendo maior rendimento no processamento a quente. Este trabalho dá continuidade ao processo de extração já estudado pela autora.

As raízes de yacon foram lavadas com água, descascadas e colocadas em uma solução de metabissulfito de sódio $0,05 \text{ g.L}^{-1}$, para evitar as reações de escurecimento. Posteriormente, foram cortadas e trituradas em mini-processador HC31X Black & Decker com a adição de $0,05 \text{ g}$ de metabissulfito/100 yacon. Em seguida foram colocadas em frascos erlenmeyer de 250 mL , com a adição de água destilada em uma proporção de 5:1 (massa yacon/volume H_2O). Os frascos foram submetidos a um tratamento térmico durante 1 hora na temperatura de $75 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação constante, em agitador modelo DI 940, marca Dist. Após esse período, a mistura foi filtrada sob vácuo em funil de *Buchner* em papel filtro comum.

A parte líquida (chamada de extrato de yacon) foi caracterizada físico-quimicamente e então submetida ao processo de clarificação com carvão ativado comercial. Após o processo de descoloração em carvão, o extrato foi novamente caracterizado para verificar a influência da adsorção na sua composição. Depois desse processo, foi submetido à etapa de precipitação, para a sua obtenção na forma de pó. O sólido foi então caracterizado físico-quimicamente para a determinação do conteúdo de inulina/FOS, grau de pureza, estabilidade física, solubilidade e outros atributos. A Figura 10 mostra o fluxograma do processamento dos tubérculos de yacon. A seleção e caracterização do adsorvente utilizado na purificação e a metodologia empregada no

processo de precipitação da inulina serão detalhadas nos itens 3.3 e 3.5 deste capítulo, respectivamente.

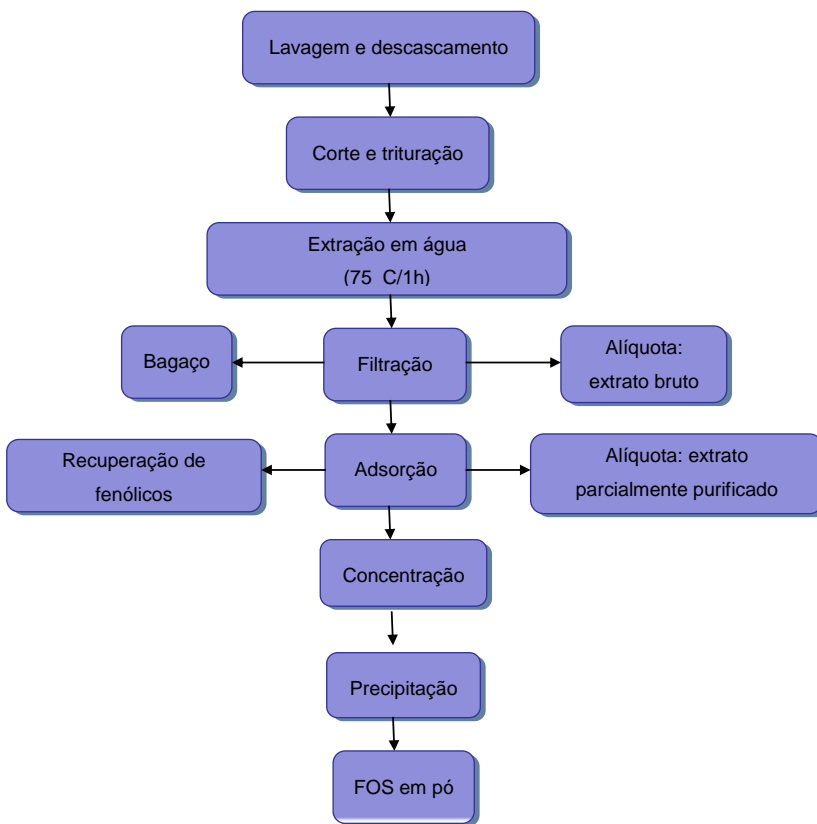


Figura 10: Fluxograma do processo de obtenção do extrato de yacon e suas etapas de purificação e caracterização.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As análises físico-químicas no extrato de yacon foram feitas em, no mínimo, triplicatas, de acordo com os métodos indicados a seguir:

a) Açúcares Totais: método colorimétrico descrito por Dubois et al. (1956);

- b) Açúcares Redutores: método do ácido DNS, como descrito por Miller (1959);
- c) Sólidos solúveis: medidos em refratômetro de bancada marca Abbe (AOAC, método 37.1.15, 1997);
- d) Sólidos totais: obtidos por método gravimétrico (AOAC 934.01, 1997);
- e) Cinzas: por gravimetria, de acordo com a AOAC nº 31.1.04, (1997);
- f) Proteínas: feita segundo o método colorimétrico de Bradford (1976);
- g) Lipídeos: pelo método enzimático-colorimétrico Analisa, marca registrada da Gold Analisa Diagnóstica Ltda;
- h) Glicose: feita através do kit enzimático-colorimétrico Analisa, marca registrada da Gold Analisa Diagnóstica Ltda;
- i) Frutose: obtida pela diferença entre a concentração de açúcares redutores e glicose;
- j) Sacarose: A hidrólise da sacarose presente no extrato de yacon é feita utilizando solução de invertase (LNF – Latino Americana) 2% e solução de extrato de yacon em uma solução tampão acetato de sódio 50 mM pH 4,5 na proporção 1:2 (invertase:tampão e amostra), incubados a 55 °C por 120 horas. Após a hidrólise em glicose e frutose, repetiu-se a análise de açúcares redutores e por diferença entre a segunda e a primeira determinação, obteve-se a concentração de sacarose. A metodologia adotada foi adaptada de Cruz et al. (1998);
- k) Inulina: determinada pela diferença entre açúcares totais, redutores e sacarose (PROSKY e HOEBREGS, 1999; LINGYUN et al., 2007).
- l) Cor: determinada pelo método tristímulus com leitura em espectrofotômetro Hach DR 5000, em comprimento de onda de 400 a 700 nm (RAND et al., 1976). Os valores de transmitância medidos foram transformados para o sistema CIELab pelo programa CIE Color Calculator (LINDBLOOM, 2010), no qual foram obtidas as coordenadas L* (luminosidade), a* (verde a vermelho), b* (azul a amarelo), saturação C e tonalidade cromática H. As condições utilizadas para a determinação dos parâmetros de cor foram: referência do branco: C; modelo RGB: sRGB (gama ≈ 2,2, D65); adaptação: escala XYZ, com a seleção das escalas RGB, Y e XYZ. Com essas coordenadas, foram determinados também ΔE^* (diferença total de cor entre uma referência e

a amostra, ou entre duas amostras como no caso deste trabalho) e IC (índice de cor), conforme as Equações 21 e 22:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2} \quad (21)$$

$$IC = \frac{2000}{L} \frac{a}{(a^2 + b^2)^{1/2}} \quad (22)$$

m) Teor de Fenólicos Totais: determinados pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteau (SINGLETON e ROSSI, 1965, *apud* WATERHOUSE, 2002). A concentração dos compostos fenólicos foi comparada a uma curva padrão de ácido gálico e os resultados foram expressos em equivalente grama de ácido gálico (EAG). Alternativamente, os resultados foram comparados a uma curva padrão de ácido cafeico e expressos em equivalente grama de ácido cafeico (EAC).

n) Atividade antioxidante: determinada pelo método do radical DPPH, baseado na metodologia de Brand-Willians et al. (1995), com algumas modificações. Uma alíquota de 100 µL dos extratos (aquosos ou etanólicos) foi adicionada em 3,9 mL de solução metanólica de DPPH (0,025 g.L⁻¹). A mistura foi agitada e armazenada no escuro à temperatura ambiente por 60 minutos e em seguida, foi realizada a leitura da absorbância em 515 nm. A Equação 23 foi utilizada para o cálculo de DPPH sequestrado (%):

$$\% \text{ DPPH sequestrado} = \frac{(A_0 - A_s)}{A_0} \times 100 \quad (23)$$

em que A₀ é a absorbância do branco (nm) e A_s é a absorbância da amostra (nm). O branco de cada análise foi obtido pela substituição da amostra pelo solvente utilizado na dessorção, nas mesmas condições usadas para os testes de recuperação.

o) Turbidez: em turbidímetro microprocessado baseado no princípio nefelométrico, com curva de calibração pré-programada de turbidez para leitura na faixa de 0 a 1000 NTU (Nephelometric Turbidity Units), inserida com padrões formazina. O aparelho utilizado foi um turbidímetro de bancada, marca Alfakit, com resolução de 0,01 NTU. As

leituras foram feitas com as amostras concentradas a 50 °Brix, antes e depois do processo de purificação com carvão. Todas as medidas foram feitas na temperatura ambiente.

p) pH: leitura direta em pHmetro de bancada, marca Digimed, modelo DM-23.

3.3 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O extrato de yacon utilizado no processo de adsorção foi preparado conforme descrito no item 3.1. Cinco adsorventes comerciais foram testados para sua clarificação: três carvões ativados e duas resinas. Seus resultados em relação à adsorção de açúcares são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Adsorventes testados para a purificação do extrato de yacon.

Tipo de Adsorvente	Remoção de açúcares (%)	
	Carboidratos Totais	Açúcares Redutores
Resina 1	19,99	13,51
Resina 2	25,40	19,37
Carvão 1	98,00	não analisado
Carvão 2	56,74	não analisado
Carvão 3	8,00	2,0

A seleção do adsorvente foi baseada na melhor resposta para a descoloração do extrato e também na adsorção da menor quantidade de carboidratos totais e redutores. Uma redução na concentração de carboidratos totais em solução indica que grande quantidade de inulina foi adsorvida, inviabilizando o processo de purificação devido à adsorção do composto alvo. Não foram feitas análises de remoção de açúcares redutores para os carvões 1 e 2, já que estes adsorveram grande quantidade de carboidratos totais e foram descartados para o processo de purificação de inulina. Todos os carvões mostraram-se efetivos para a remoção de cor (observação visual), o que não aconteceu com as resinas. No entanto, apenas o carvão 3 se mostrou adequado para o processo permitindo uma boa separação ao adsorver apenas 8% dos

carboidratos em solução. Este foi, portanto, o adsorvente selecionado para a purificação parcial do extrato de yacon.

A Tabela 7 mostra as características gerais dos adsorventes testados, fornecidas por cada fabricante. Somente os dados para o carvão 1 foram determinados experimentalmente, já que o fabricante não dispunha dessas informações. A principal diferença observada entre os adsorventes, salvo suas particularidades em virtude do tipo de material, foi a área superficial específica. O carvão 3 foi o que apresentou a maior área, seguido das resinas 1 e 2. Esta mesma ordem foi observada para as menores porcentagens de remoção de carboidratos em solução.

Tabela 7: Características gerais dos diferentes adsorventes testados na purificação do extrato de yacon.

Características do adsorvente	Resina 1*: aniônica	Resina 2*: adsorvente	Carvão 1 [#]	Carvão 2*	Carvão 3*
Material de origem	Poliestireno/ Divinilbenzeno Grupos funcionais: Aminas terciárias	Poliestireno/ Divinilbenzeno Grupos funcionais: Não apresenta	madeira	Osso bovino	madeira
Aparência	partículas esféricas	partículas esféricas	pó	pó	pó
Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	700	700	592	200	1400
Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	1,0-1,1	1,0-1,1	0,268	0,225	1,55
Diâmetro médio dos poros (µm)	535 ± 85 µm	535 ± 85 µm	17,95x10 ⁻⁴	-	-
Tamanho de poro (nm)	-	-	-	7,5-60000	-
Cinzas (%)	-	-	8	< 3	2

* Dados retirados das fichas técnicas fornecidas pelo fabricante; # Dados determinados experimentalmente.

O adsorvente selecionado é um carvão ativado pulverizado (CAP), cuja matéria-prima é a madeira, gentilmente cedido pela Companhia Norit do Brasil Ltda. Segundo informações do fabricante, o adsorvente foi submetido a um processo químico de ativação com ácido fosfórico (H_3PO_4) a 500 °C e seu uso é indicado nas indústrias química, farmacêutica e de alimentos, satisfazendo as exigências do Food Chemical Codex americano (5ª edição, 2004).

O carvão ativado 3, antes de qualquer experimento foi lavado com água destilada para remoção de finos e posteriormente seco em estufa a 105 °C por 5 horas. Este carvão foi submetido a diferentes análises, a fim de investigar detalhadamente suas características físico-químicas e morfológicas, de acordo com as metodologias indicadas a seguir. Vale lembrar que, no decorrer do trabalho, qualquer menção feita ao adsorvente utilizado no processo de purificação refere-se ao carvão ativado 3.

3.3.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Na determinação do ponto de carga zero, pH_{pcz} , 50 mL de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ foram adicionados em frascos erlenmeyers, e quantidades adequadas de HCl ou NaOH foram adicionadas para se obter valores de pH entre 2 e 12. Em seguida, 0,15 g de carvão foram adicionados em cada frasco e os mesmos agitados em shaker da Marca DIST, a temperatura ambiente, por 3 horas. Após esse período, as soluções foram filtradas em microfiltro de fibra de vidro, GF3, marca MN e o pH de equilíbrio foi medido. O pH_{pcz} é o ponto onde a curva de pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ cruza a linha $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ (adaptado de FARIA et al., 2004 e FERRO-GARCÍA, 1998).

3.3.2 Determinação dos grupos funcionais de superfície

A determinação dos grupos funcionais da superfície do carvão seguiu o método titulométrico de Boehm (2002), onde 1,0 g de amostra de carvão foi colocado em contato com 50 mL das seguintes soluções 0,10 mol.L⁻¹: NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 e HCl. Os frascos foram selados e agitados em shaker por 24 horas. Após este período, uma alíquota de 10 mL foi filtrada, onde o excesso de base ou ácido foi titulado com HCl e NaOH 0,10 mol.L⁻¹, respectivamente. O número de grupos ácidos presentes na superfície do sólido foi determinado, considerando-se que NaOH neutraliza todos os grupos ácidos presentes no mesmo, entre eles,

os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos; Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e NaHCO_3 neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculado a partir da quantidade de HCl que reagiu com o carvão.

3.3.3 Porosidade e área superficial

As medidas de porosidade e área superficial foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, em adsorptômetro automático Autosorb 1C (Quantachrome, EUA).

A determinação da porosidade do carvão ativado requer o uso combinado de várias técnicas. Para os macroporos e a parte maior de tamanho dos mesoporos recomenda-se a porosimetria de mercúrio. Essa técnica baseia-se na penetração do mercúrio nos poros mediante pressão. Para determinar o volume e a distribuição de mesoporos e microporos, a técnica mais utilizada é a adsorção de gases, normalmente de N_2 a 77K (COUTINHO et al., 2001). Barret, Joyner e Halenda em (1951) propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje nos cálculos da distribuição de tamanho de poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido, com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção, como ao de dessorção, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação. Este método fornece o volume e a distribuição de tamanho dos poros do material.

Para calcular a área superficial dos adsorventes microporosos, utilizou-se a equação da isoterma de adsorção BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), que determina o volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido. A equação de BET relaciona os valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica do sólido, através de uma relação linear entre adsorvente/adsorbato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 - 0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas (COUTINHO et al., 2001; SUZUKI, 1990).

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e composição química

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) – imagem de elétrons retroespalhados – ou nesta interação a amostra emite o elétron produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

As imagens microscópicas e a composição elementar da amostra de carvão ativado foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME da UFSC. As amostras foram recobertas com ouro utilizando o aparelho SCD 500 da marca LEICA.

3.4 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA ADSORÇÃO

3.4.1 Cinética de adsorção

Para a avaliação da taxa de adsorção dos compostos fenólicos no carvão ativado comercial foram estudadas as cinéticas de adsorção do extrato de yacon proveniente do processo de extração de inulina e de dois reagentes padrão: ácidos gálico e cafeico, presentes em quantidades significativas no extrato.

Soluções estoque de ácido gálico (G7384, 97,5-102,5% Sigma) e ácido cafeico (C0625, $\geq 98,0\%$ Sigma) nas concentrações de 1000 mg.L^{-1} e 800 mg.L^{-1} , respectivamente, foram preparadas pela dissolução dos sólidos secos em etanol (10% do volume total) e posterior diluição em água destilada. As soluções de trabalho, nas concentrações desejadas, foram preparadas por diluição da solução estoque em água destilada e verificadas quanto ao conteúdo de fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu. A mesma medida foi feita para o extrato de yacon e os resultados foram expressos tanto em termos de padrão ácido gálico (AG) como padrão ácido cafeico (AC).

O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi determinado pela adição de volumes constantes de soluções padrão de ácido gálico ou cafeico nas concentrações de 774,50 e 712,83 mg.L⁻¹, respectivamente, em erlenmeyers contendo massa conhecida de carvão ativado. O suco de yacon foi usado como obtido no processo de extração. As soluções foram tampadas e agitadas em shaker a 30 ± 1 °C. Em determinados intervalos de tempo, as soluções foram filtradas a vácuo em microfiltro de fibra de vidro GF-3 (MN) e analisadas com relação ao conteúdo de compostos fenólicos totais e pH. No extrato de yacon foram feitas também medidas de cor, açúcares totais e redutores.

Em todos os casos, amostras controle sem a adição de carvão foram submetidas às mesmas condições e análises. Os experimentos foram feitos em triplicata e os resultados ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, ou Lagergren e pseudo-segunda ordem, descrito pelas equações 16 e 18, respectivamente. A velocidade inicial de adsorção, h_0 , foi calculada pela Equação 19.

3.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas foram determinadas em sistema estático (batelada), com a adição de 5,0 g.L⁻¹ de carvão ativado em soluções de 100 a 1000 mg.L⁻¹ de ácido gálico, e 1,25 g.L⁻¹ de carvão em soluções de 100 a 800 mg.L⁻¹ de ácido cafeico. As soluções de trabalho foram preparadas a partir das soluções estoque, como descrito anteriormente para as cinéticas de adsorção.

Para o extrato de yacon, soluções de 0,5 a 5,5 °Brix, preparadas por diluição a partir de uma solução concentrada (7,0 °Brix) em evaporador rotativo (Fisatom, modelo 804) foram usadas e 1,0 g.L⁻¹ de carvão ativado foi adicionado. Os frascos tampados foram agitados a 20, 30, 40, 50 e 60 °C por 60 minutos. Em seguida procedeu-se à filtração a vácuo, em microfiltro de fibra de vidro, e as amostras foram analisadas com relação ao teor de fenólicos totais e pH. Medidas de cor, açúcares totais e redutores antes e depois da adsorção foram feitas nas amostras de 0,5 e 5,5 °Brix. As isotermas de adsorção foram feitas em triplicata.

Para cada uma das concentrações estudadas de padrões e de yacon, amostras controle sem a adição de carvão foram submetidas às mesmas condições de tempo, temperatura e análises. A quantidade de cada adsorbato removido por unidade de massa de adsorvente, tanto para a cinética como para as isotermas, foi calculada através da Equação 1, lembrando que q é quantidade de adsorbato removido da solução (mg.g⁻¹); Co e C são as concentrações inicial de adsorbato em solução

(mg.L^{-1}) e após a adsorção (mg.L^{-1}), respectivamente; V o volume inicial da solução de adsorbato (L) e W a massa de adsorvente (g). Os modelos de Langmuir e Freundlich representados pelas equações 6 e 14, respectivamente, foram usados para descrever o comportamento da adsorção dos compostos fenólicos.

3.4.3 Dessorção

Carvão ativado saturado com adsorbato proveniente da purificação do extrato de yacon foi pesado, misturado com diferentes solventes (H_2O , etanol, acetona), a diversas temperaturas e condições de pH. Após 60 minutos de agitação em shaker (DIST) à temperatura controlada, as soluções foram filtradas em microfiltro de fibra de vidro (GF3, MN) e analisadas com relação ao conteúdo de fenólicos totais. O rendimento da dessorção foi calculado pela diferença entre a quantidade de fenólicos totais adsorvidos na superfície do carvão antes e após a recuperação. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

3.5 PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE INULINA DE YACON

A obtenção de um sólido por precipitação é fundamentalmente dependente de sua solubilidade nas condições em que se deseja obter o produto. Açúcares, de um modo geral, são difíceis de serem secos com ar quente, pois sofrem modificações significativas com a temperatura. A caramelização é um exemplo. Por isso, decidiu-se obter o pó a partir de uma forma semi-desidratada, como após a precipitação em solução não aquosa, o que exigiria uma condição muito mais amena de secagem.

3.5.1 Seleção do solvente

Foram feitos testes de solubilidade com a inulina comercial Orafti[®] P95, (Beneo-Orafti), extraída de raízes de chicória, que possui cerca de 95% de oligofrutoses com características semelhantes à Inulina/FOS de yacon. Neste sólido, foram testados como solventes água, ácido acético, etanol, acetonitrila, acetona, propanol, butanol e álcool isopropílico.

O teste de solubilidade foi realizado de acordo o seguinte procedimento: a uma massa conhecida de FOS foi adicionado volume conhecido de solvente. A mistura foi submetida à agitação, com observação da solubilização. Não havendo solubilização, a mistura foi

aquecida à ebulição, agitada, e a solubilização novamente observada. Em caso de não solubilização consistente, mais solvente foi adicionado, repetindo-se os passos de aquecimento e agitação, até completa solubilização. O teste foi feito para todos os solventes estudados. O solvente escolhido para a precipitação do FOS contido no extrato de yacon foi aquele que permitiu obter o sólido na forma solúvel quando quente, e insolúvel quando frio. Deste modo é possível obter um sólido precipitado em solução mista com água, após resfriamento da mesma.

3.5.2 Condições de precipitação

O suco de yacon foi concentrado a vácuo, a 60 °C e 700 mm Hg, sob agitação de 153 rpm, até atingir concentração aproximada de 50 °Brix. Na amostra concentrada foi adicionado o solvente escolhido, na melhor proporção solvente: suco, onde se observou a formação de um precipitado. O precipitado foi lavado com acetona e seco em estufa a 45 °C. Após a secagem, o sólido foi macerado e armazenado em embalagem plástica com lacre e cápsula de sílica, sendo mantido sob refrigeração a 4 °C até o momento das análises.

A melhor relação solvente:suco foi determinada pelos testes de precipitação com diferentes proporções (1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1; 6:1). As misturas foram centrifugadas a 15000 rpm por 30 minutos, e a quantidade de precipitado foi determinada gravimetricamente.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO OBTIDO POR PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO

As amostras de carboidratos obtidas pelo processo de precipitação, com e sem o tratamento com carvão, foram caracterizadas físico-quimicamente utilizando as técnicas descritas a seguir:

3.6.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A análise de CLAE permite a determinação do grau de polimerização e das quantidades de frutose, glicose, sacarose e FOS/inulina presentes nas amostras. A determinação do teor de FOS nas amostras seguiu a metodologia descrita por Nogueira (2002). O equipamento consiste de cromatógrafo equipado com coluna de troca iônica (Aminex HPX-87C, 250 mm X 4 mm Ø), detector de índice de refração (Waters 410) e bomba quaternária (Waters M-45). Como fase

móvel, água deionizada, na vazão de $0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, foi utilizada, com termostatização da coluna a 80°C . A concentração de FOS foi determinada utilizando-se curvas padrão externas de compostos padrões (SIGMA-ALDRICH, MO-EUA) e a área dos picos de interesse para efeitos de cálculo. Os resultados foram comparados com o perfil cromatográfico da amostra comercial de FOS Orafti®P95, extraída de raízes de chicória, que contém cerca de 95% de FOS e 5% no total de sacarose, glicose e frutose.

3.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para a avaliação da temperatura de transição vítrea e decomposição térmica das amostras de FOS, foram realizadas análises de DSC.

O DSC utiliza um pequeno calorímetro dinâmico, que é usualmente processado com um programa de temperatura-tempo linear (BÜHLER e LIEDY, 1989). É definido como uma técnica na qual a diferença na absorção de energia pela amostra e por um material de referência é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são sujeitos a um controle programado de temperatura (MA et al., 1990). Em essência, o DSC mede a mudança da entalpia com relação à temperatura (calor específico). Na temperatura de transição vítrea (T_g), uma apreciável mudança no calor específico é observada quando o material é transformado de um estado vítreo imóvel para um estado gomoso de maior mobilidade (STRAHM, 1998).

A mesma massa de inulina precipitada, com e sem tratamento com carvão, foi seca por processo de liofilização em liofilizador Marca: JOUAN, Modelo: LP3 por 12 horas. Em seguida, foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial, com um equipamento DSC 50 Shimadzu, calibrado com padrões de índio e zinco. As curvas de DSC foram registradas durante o aquecimento das amostras de -20 a 120°C . A taxa de aquecimento utilizada foi de $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Os experimentos foram feitos utilizando painéis de alumínio não herméticas. A massa de amostra utilizada em cada ensaio foi de aproximadamente 5 mg. A medida foi realizada em atmosfera de nitrogênio de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. As análises foram realizadas na central de análises do Departamento de Química da UFSC.

Alternativamente, os mesmos ensaios foram feitos com amostras secas em estufa para a avaliação do efeito da secagem sobre a microestrutura dos sólidos. Para a determinação da temperatura de

decomposição térmica, ensaios com aquecimento a 100 °C, subsequente resfriamento a -50 °C e novo aquecimento até 200 °C foram realizados, na tentativa de eliminar-se o histórico térmico.

3.6.3 Difratometria de raios X (DRX)

Uma vez que a inulina pode se apresentar sob as formas cristalina, semicristalina ou amorfa, dependendo do processo aplicado para sua obtenção na forma de pó, a análise de DRX foi utilizada para investigar a estrutura das amostras de inulina de yacon obtidas pelo processo de precipitação. As medidas foram feitas com um Difratometro Multi-propósito PanAnalytical X'pert PRO, com variação angular de 5-40° (2 θ), radiação CuK α (λ = 1,5418 Å), operado com 45 kV e 40 mA. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX), do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da UFSC. As amostras de carboidratos, com e sem tratamento, ficaram armazenadas em frascos cuja tampa continha sílica, dentro de uma caixa de isopor contendo gelo até o momento da análise.

3.6.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o intuito de verificar a ocorrência de modificações na estrutura da amostra de inulina após a purificação, além de uma comparação com uma amostra comercial de inulina, Orafti® P95, foram realizadas análises de FTIR. Os espectros foram obtidos em espectrômetro Shimadzu, IRPrestige-21, usando 100 scans em uma resolução de 4 cm⁻¹. Foram pesadas aproximadamente 2 mg de amostra e preparadas em 200 mg de pastilhas de KBr. As amostras de carboidratos, com e sem tratamento, utilizadas para a análise foram secas por liofilização após o processo de precipitação, conforme descrito no item 3.6.2. As análises foram realizadas no laboratório do grupo de estudos em materiais poliméricos (POLIMAT) do Departamento de Química da UFSC.

3.6.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens microscópicas das amostras de carboidratos foram obtidas conforme a descrição do item 3.3.4. As amostras de carboidratos, secas em estufa, ficaram armazenadas em frascos cuja

tampa continha sílica, dentro de uma caixa de isopor contendo gelo até o momento da análise.

3.6.6 Curvas de solubilidade

Para a determinação da solubilidade de inulina em água destilada, o procedimento utilizado foi baseado no método isotérmico como recomenda Myerson (2002). Em um reator encamisado com capacidade para 160 mL, acoplado a um banho ultratermostático com circulador, rampas e patamares, modelo Q214S, marca Quimis, com sensibilidade de $\pm 0,1$ °C foi adicionada uma massa conhecida de solvente. O solvente foi ajustado para a temperatura desejada e, em seguida, feita a adição de massa conhecida de soluto. A solução foi agitada por 24 horas e após esse período, em intervalos regulares, pequenas quantidades de solvente (1-2 mL) foram adicionadas observando a solubilização do soluto. A faixa de temperatura estudada foi de 10 a 50 °C. As análises foram feitas em duplicata.

O capítulo de Resultados e Discussão será subdividido em cinco partes, concernentes a:

- 4.1) Caracterização do adsorvente;
- 4.2) Características dos adsorbatos, cinéticas e isothermas de adsorção;
- 4.3) Condições de dessorção e determinação da capacidade antioxidante dos compostos recuperados;
- 4.4) Caracterização físico-química do extrato de yacon com e sem tratamento com carvão e condições de precipitação;
- 4.5) Caracterização da inulina/FOS de yacon na forma de pó e rendimento do processo de extração e precipitação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O carvão ativado 3, selecionado no presente trabalho para o processo de purificação, após tratamento prévio (Capítulo 3), foi caracterizado como a seguir.

4.1.1 Análises físico-químicas

A Figura 11 mostra o espectro qualitativo do carvão ativado pulverizado, obtido com o uso de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em MEV. De acordo com a Figura 11, o carvão ativado utilizado para a purificação do extrato de yacon é formado apenas por carbono e oxigênio, sendo o pico em 2,2 keV referente ao ouro utilizado no recobrimento do carvão. A porcentagem de cada um dos elementos da amostra é apresentada na Tabela 8.

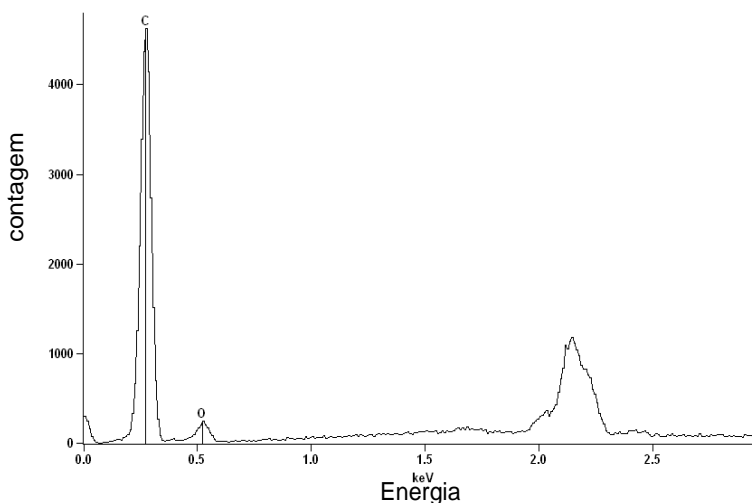


Figura 11: Espectro por energia dispersiva mostrando os picos dos elementos encontrados no carvão ativado.

Tabela 8: Análise elementar do carvão ativado.

Elemento	BS \pm desvio (%)
C	97,17 \pm 0,55
O	2,83 \pm 0,29

BS: Base seca; C: carbono; O: oxigênio.

Segundo dados do fabricante, o carvão ativado apresenta um conteúdo de cinzas de cerca de 2%, o que não foi observado na composição elementar fornecida pelo EDS. Este resultado pode ser devido ao fato da referida análise ser uma técnica semi-quantitativa, que analisa a amostra pontualmente. Foram feitas medidas em três regiões diferentes da mesma amostra de carvão, que forneceram resultados semelhantes aos apresentados na Tabela 8.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos para a determinação dos grupos funcionais por meio da titulação pelo método de Boehm e o ponto de carga zero, pH_{pcz} para o carvão ativado 3.

Tabela 9: Grupos funcionais de superfície e ponto de carga zero determinados para o carvão ativado 3.

Ponto de carga zero	Grupos funcionais de superfície (meq/g)				
pH _{pcz}	GBT	GAT	AC	L	F
3,7	0,14	0,96	0,16	0,44	0,36

pH_{pcz} : ponto de carga zero; GBT: grupos básicos totais; GAT: grupos ácidos totais; AC: ácidos carboxílicos; L: lactonas; F: fenóis.

O carvão ativado utilizado neste trabalho apresentou uma quantidade maior de grupos ácidos totais comparada aos demais grupos de superfície, o que confirma o valor do ponto de carga zero encontrado: 3,7. Com esse resultado, sabemos que em soluções com pH maiores que 3,7, a superfície do carvão encontra-se negativamente carregada, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Por outro lado, a adsorção de espécies aniônicas pode ser favorecida quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$.

4.1.2 Caracterização textural e morfológica

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado comercial são apresentadas na Figura 12, que mostra o volume de nitrogênio adsorvido nas condições padrão de temperatura e pressão, em função da pressão relativa. O modelo BET foi aplicado aos dados de adsorção de N_2 quando a cobertura da monocamada de moléculas de N_2 é suposta estar completa, obtendo-se deste modo a área superficial do carvão ativado.

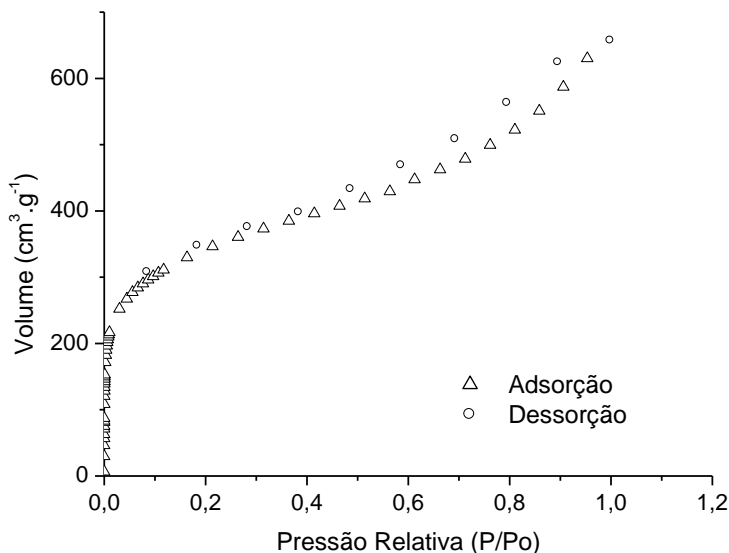


Figura 12: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K (-196 °C) para o carvão ativado pulverizado.

Com a classificação dos diferentes tipos de isotermas, pode-se considerar a adsorção de N_2 no carvão (Figura 12) como uma isoterma do tipo IV. A forma da isoterma é típica de adsorventes no qual há uma extensa variação de tamanho de poros. Esta variação confere ao adsorvente a característica de uma adsorção contínua, isto é, passa-se do teor de N_2 necessário para formar a monocamada para quantidades maiores, necessárias à formação de multicamadas e posterior condensação capilar. A completa cobertura da monocamada é observada na região onde existe inflexão, e com o aumento da pressão relativa ocorre o início da formação de multicamadas. O efeito de histerese, do tipo H3, é observado na curva de dessorção (SING et al., 1985).

A Tabela 10 mostra as características texturais do carvão ativado determinadas experimentalmente e fornecidas pelo fabricante. O adsorvente apresenta uma grande área superficial e elevado volume total de poros, o que facilita a adsorção em sua superfície. Os resultados experimentais de área superficial e volume total de poros apresentados na Tabela 10 são menores que aqueles apresentados na ficha técnica do carvão ativado comercial, fornecidos pelo fabricante.

Tabela 10: Características texturais do adsorvente utilizado na purificação do extrato de yacon: resultados experimentais e fornecidos pelo fabricante.

Caracterização textural	Resultados experimentais	Informações do fabricante
Área superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1090	1400
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,94	1,55
Distribuição do tamanho de partículas (μm)	-	$D_{10} = 7$ $D_{50} = 28$ $D_{90} = 75$

As imagens da superfície do carvão ativado obtidas com o MEV, na ampliação de 1000 e 2000 vezes são mostradas na Figura 13.

De acordo com Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998), quando um precursor de material celulósico é aquecido para a formação do carvão, ocorre a perda de água e dióxido de carbono, junto com ácidos alifáticos, carbonilas, alcoóis etc. Quanto mais a temperatura é aumentada, maior a relação entre C/H e C/O, tornando o material mais carbonáceo e mais aromático, com a formação de “clusters” de anéis de seis membros ligados aleatoriamente. Estes espaços entre os “clusters” é que constituem a porosidade do carvão. Como pode ser visualizado na Figura 13, as cavidades presentes na superfície do carvão são aparentemente fechadas, que não se interligam com as vizinhanças, cuja forma geométrica se assemelha à de um cilindro. A formação da estrutura dos poros no carvão ativado é uma função do tipo de precursor utilizado em sua preparação, do método de ativação, seguido pela extensão da ativação. As cavidades presentes na estrutura do carvão ativado comercial observadas na Figura 13 são intrínsecas ao material de origem, precursores lignocelulósicos. Dessa forma, as vesículas e espaços dentro destas micrografias, que são da ordem de 10 μm , pouco contribuem para a capacidade de adsorção do carvão ativado.

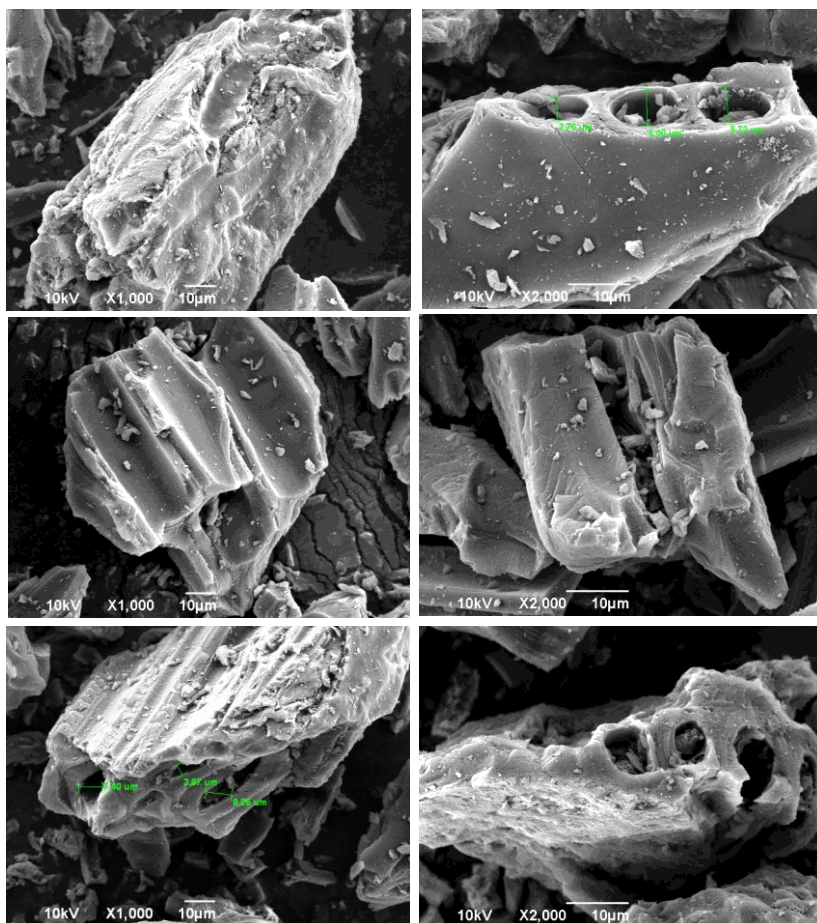


Figura 13: Micrografias do carvão ativado comercial.

De acordo com Caqueret et al. (2008), a eficiência da adsorção de compostos fenólicos totais em carvão ativado, é influenciada particularmente por características como tamanho de partícula do sólido, seguido pela acidez residual do carvão e por último pelo volume específico de microporo, nesta ordem de importância.

4.2 CARACTERÍSTICAS DOS ADSORBATOS, CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Características dos adsorbatos

Além das características do adsorvente, o conhecimento das propriedades do adsorbato é de fundamental importância para o entendimento do mecanismo do processo de adsorção. Segundo Caqueret et al. (2008), a adsorção de compostos orgânicos, e principalmente de compostos fenólicos, é altamente dependente do valor do pH da solução. Os efeitos dos grupos de superfície dos adsorventes na adsorção de eletrólitos orgânicos, incluindo os fenóis, podem ser significativamente mais complexos do que os efeitos de porosidade. É necessário então considerar, além da carga da superfície do carvão, a extensão da ionização do adsorbato (DABROWSKI et al., 2005). Neste sentido, procurou-se elucidar algumas características dos adsorbatos estudados neste trabalho: ácidos fenólicos.

A Figura 14 mostra uma representação do equilíbrio poliprótico de um ácido fenólico genérico. Os valores de pK_1 estão associados com a função ácido carboxílico, enquanto os demais valores de pK estão relacionados com a função fenólica. Dependendo do pH da solução, dentre outros fatores, os ácidos fenólicos podem se apresentar sob diferentes graus de ionização, conforme o pK_a de cada composto em estudo.

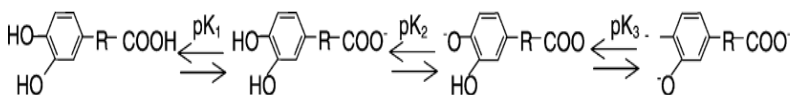


Figura 14: Representação genérica do equilíbrio poliprótico dos ácidos fenólicos.

Segundo Richard et al. (2009), o efeito do pH na adsorção de compostos fenólicos está relacionado com o grau de ionização do composto adsorvido. Quando o pH é maior do que o pK_a do adsorbato, as moléculas estão preferencialmente na forma de íons fenóxi, negativamente carregadas, enquanto os grupos funcionais da superfície do carvão estão desprotonados e carregados negativamente. Assim, a

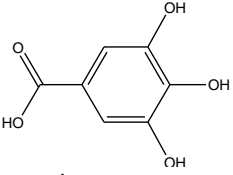
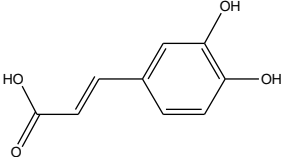
repulsão eletrostática leva a uma diminuição da capacidade de adsorção. Por outro lado, quando o pH é menor do que o pK_{a1} , os compostos fenólicos estão predominantemente na forma molecular neutra, favorecendo a relação “doador-aceptor” entre os elétrons do anel aromático e a superfície do carvão, conduzindo a um aumento na capacidade de adsorção. Em contrapartida, em valores de pH muito baixos, os ácidos fenólicos são pouco solúveis em água. Isto significa que para o propósito de purificação, somente uma estreita faixa de pH é possível: dentro desta faixa, as espécies fenólicas devem estar na sua forma solúvel e ligeiramente ionizadas para que possam ser adsorvidas sobre o sólido.

Supõe-se que, para $pH < pK_a$, a adsorção de orgânicos não ionizados não depende da carga da superfície do carvão. Entretanto, em $pH > pK_a$ os compostos fenólicos estão dissociados, e a adsorção de sua forma iônica, ao contrário, depende da superfície do carvão (DABROWSKI et al., 2005).

A Tabela 11 fornece informações a respeito da estrutura química, fórmula e massa molecular, pK_a e solubilidade dos ácidos gálico e cafeico, utilizados como padrão para o estudo do processo de adsorção em carvão ativado (carvão 3). Poucas diferenças são observadas entre os padrões com relação à massa e fórmula molecular e valores de pK_a . O que distingue os compostos é a solubilidade em água, que está diretamente relacionada com a estrutura química de cada um dos ácidos fenólicos.

Com o intuito de escolher o valor de pH favorável para a realização dos estudos cinéticos e das isotermas, soluções dos ácidos padrão com diferentes valores de pH foram preparadas. Observou-se que em pH acima de 6,0 estes ácidos sofrem um processo de oxidação, evidenciado pela mudança de coloração na solução, que passa de incolor para tons esverdeados, conforme o tempo de exposição. Em pH maior do que 8,0 a solução torna-se escura. Resultado semelhante foi observado por Gomes et al. (2001), que estudaram os efeitos do pH e do tempo na oxidação da solução de ácido gálico. Segundo os autores, quando o ácido foi preparado em pH 7,0 a solução apresentou-se incolor, mudando para verde-claro após 30 minutos. Em pH 8,0 a solução apresentou inicialmente tom esverdeado, mudando para verde-azulado após 30 minutos. Estas variações de cor indicam a ocorrência de um processo de oxidação muito rápido.

Tabela 11: Informações sobre os ácidos fenólicos padrão: gálico e cafeico.

Estrutura Química*	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g.mol⁻¹)	<i>pka</i> (em água, a 25 °C)	Solubilidade (em água, a 25 °C) (g.L⁻¹)
 <p>Ácido Gálico</p>	C ₇ H ₆ O ₅	170,1195	<p><i>pka</i>₁ 4,26^a</p> <p><i>pka</i>₂ 8,70^a</p> <p><i>pka</i>₃ 11,4^a</p>	14,7 em pH 2,69 ^c
 <p>Ácido Cafeico</p>	C ₉ H ₈ O ₄	180,1574	<p><i>pka</i>₁ 4,43^b</p> <p><i>pka</i>₂ 8,69^b</p>	0,98 em pH 3,37 ^c

*Fonte: Nist Chemistry WebBook, 2011; **a** IUPAC, 1979a; **b** IUPAC, 1979b; **c** Mota et. al., 2008.

Friedman e Jurgens (2000) estudaram o efeito do pH na estabilidade de compostos fenólicos extraídos de plantas, utilizando o espectro de absorção no ultravioleta como método de análise. De acordo com os pesquisadores, os espectros dos ácidos cafeico, clorogênico e gálico são drasticamente afetados pelo pH. A extensão das mudanças está diretamente relacionada à faixa de pH entre 7 e 11. As modificações observadas são dependentes do tempo e irreversíveis. As evidências sugerem que esses compostos modificaram sua estrutura quimicamente, embora não se conheça a natureza exata dessas transformações. Uma possibilidade é a formação de intermediários de quinonas instáveis e outras formas ressonantes suscetíveis à oxidação.

Com base nas características de solubilidade e/ou grau de ionização dos adsorbatos em função do pH, nas informações sobre a química de superfície do carvão e evidências de oxidação dos ácidos fenólicos em pH elevado, os experimentos cinéticos e as isotermas dos ácidos padrão foram realizados em pH entre 3,3 a 3,9, pH natural dos ácidos fenólicos em água, como feito por García-Araya et al. (2003). Segundo os autores, a capacidade de máxima adsorção em carvão ativado para os ácidos gálico, p-hidroxibenzóico e sirínico foi

encontrada na faixa de pH entre 3 e 4. Em valores de pH maiores que 4, um importante decréscimo na capacidade de adsorção foi observada, provavelmente devido ao aumento da concentração da forma ionizada, que é adsorvida em menor extensão devido à alta solubilidade em água. Em $\text{pH} < 3$ a capacidade de adsorção também diminui ligeiramente comparada à faixa entre 3 e 4. Para o extrato de yacon o pH da própria solução, entre 5 e 6, foi mantido para evitar possíveis reações de hidrólise dos frutooligossacarídeos (QUINTEROS, 2000).

Uma grande quantidade de trabalhos científicos pode ser encontrada na literatura a respeito do processo de adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado, principalmente aplicado ao tratamento de água. Estes compostos presentes em águas de abastecimento podem causar um grande impacto ambiental, uma vez que são antimicrobianos e fitotóxicos. A respeito desses numerosos estudos disponíveis, a atenção permanece principalmente focada em fenólicos simples, clorofenóis e nitrofenóis (DABROWSKI et al., 2005). Compostos fenólicos com uma estrutura mais complicada e/ou outras funções têm recebido até então pouca atenção (RICHARD et al., 2009).

Ao nosso conhecimento, o único trabalho disponível na literatura que usa carvão ativado para a clarificação de suco de yacon é o de Hondo et al. (2000). Segundo os autores, entre 89 a 94% dos frutooligossacarídeos permaneceram no suco após o tratamento, que se mostrou quase sem cor, transparente e inodoro. Yasuhiro (2000) também usa o carvão ativado no tratamento de yacon, porém, como uma etapa complementar ao processo de purificação por ele patenteado.

4.2.2 Cinética de adsorção

Os parâmetros cinéticos são úteis para a predição das taxas de adsorção, além de fornecerem informações importantes para a concepção e modelagem, viabilizando os projetos de sistemas de adsorção.

O tempo necessário para o equilíbrio ser atingido foi determinado para os ácidos padrão gálico e cafeico e para o extrato de yacon. As concentrações iniciais dos ácidos padrão foram aproximadamente 700 mg.L^{-1} . No extrato de yacon, a concentração de fenólicos totais é correspondente à quantidade presente após o processo de extração, sem nenhuma modificação. Os resultados são mostrados na Tabela 12. Tentativas de purificação do extrato concentrado foram feitas, já que a concentração é uma etapa necessária para a obtenção de inulina nas

formas de xarope ou pó. Devido às complicações encontradas na etapa de filtração da solução, pelo excesso de carboidratos e dificuldades na remoção de partículas do carvão pulverizado, a purificação do extrato diluído foi escolhida.

Tabela 12: Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para os padrões ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon.

Adsor- bato	C_0 (mg.L ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			
		k_1 (min ⁻¹)	q_1 (mg.g ⁻¹)	R^2	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_2 (mg.g ⁻¹)	h_2 (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
*AG	774,50 ± 2,83	0,08	19,98	0,745	0,02	121,80	369,00	1,000
*AC	712,83 ± 4,12	0,10	18,91	0,789	0,03	132,45	609,76	1,000
Yacon AG	185,50 ± 4,24	0,06	38,63	0,814	0,01	110,50	86,36	0,999
Yacon AC	148,58 ± 3,54	0,06	32,20	0,814	0,01	92,17	71,99	0,999

*AG: padrão ácido gálico; AC: padrão ácido cafeico

A Figura 15 mostra a cinética de adsorção, a 30 °C, dos compostos fenólicos: ácidos padrão gálico e cafeico, e extrato de yacon usando ambos os ácidos como padrão para dosagem. Os resultados experimentais incluem as médias e desvios padrão para as concentrações de fenólicos totais medidas em função do tempo. Como pode ser observado na Figura 15, a concentração diminui aproximadamente 600 mg.L⁻¹ nos primeiros minutos em contato com o carvão para ambos os ácidos. A redução foi maior para o padrão ácido cafeico. O extrato de yacon mostrou uma menor diminuição dos fenólicos totais comparado aos ácidos: apenas em torno de 100 mg.L⁻¹. Embora a cinética tenha sido conduzida até 24 horas, não foram observadas mudanças significativas após os primeiros minutos de contato com o carvão, e 60 minutos foi considerado o tempo necessário para atingir o pseudo-equilíbrio.

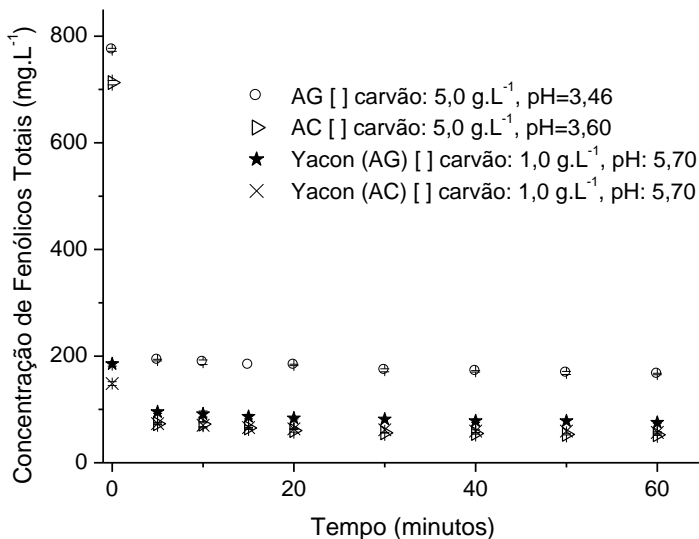


Figura 15: Equilíbrio de adsorção dos ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon. C0: concentração inicial; AG: ácido gálico; AC: ácido cafeico.

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A Tabela 12 mostra as constantes cinéticas de adsorção para cada modelo. O melhor ajuste obtido foi para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Figura 16), conforme indicado pelo maior coeficiente de correlação na Tabela 12. Este modelo empírico não apresenta um significado físico, mas é muito citado na literatura por diversos autores, e aplicou-se muito bem na descrição da cinética de remoção de compostos fenólicos pelo carvão ativado comercial utilizado neste trabalho. Resultados similares foram encontrados por Pompeu et al. (2010), que estudaram a adsorção de quatro classes de compostos fenólicos em resinas sintéticas. Segundo os autores, um pequeno tempo de contato (≈ 30 minutos) foi suficiente para adsorver os ácidos gálico e cafeico, dentre outros; essa cinética foi bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Quanto maior a constante da velocidade de adsorção (k_2), mais rápido o processo. O maior valor de k_2 indica que ácido cafeico é o primeiro componente a atingir o equilíbrio, seguido pelo ácido gálico e extrato de yacon.

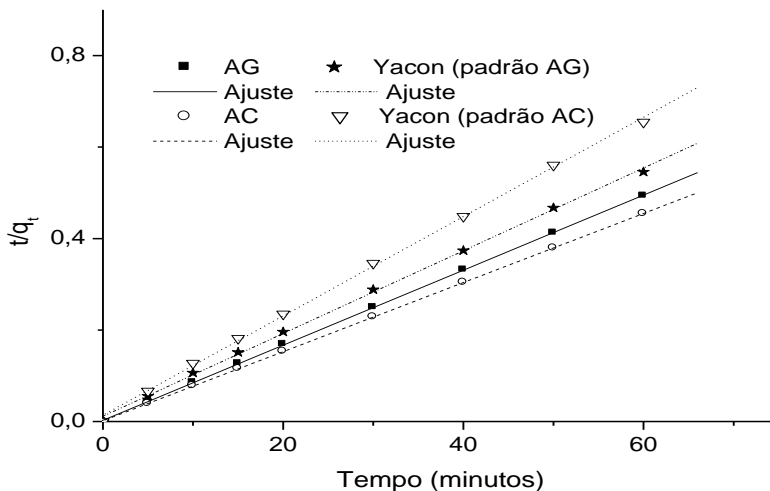


Figura 16: Ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem para os ácidos padrão gálico e cafeico e extrato de yacon. AG: ácido gálico; AC: ácido cafeico.

4.2.3 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção são de fundamental importância para descrever a interação soluto-solvente, além de otimizar o uso dos adsorventes.

O efeito da temperatura sobre a estabilidade térmica dos compostos fenólicos foi testado antes de qualquer ensaio de adsorção. Não foram observadas variações na solubilidade ou oxidação da solução de ácido cafeico submetida, durante 60 minutos, à faixa de temperatura de 20 a 60 °C (Figura 17). Isto indica que, alterações significativas na capacidade de adsorção em função da temperatura, estão provavelmente relacionadas com as interações adsorbato-adsorvente. Resultados semelhantes foram observados para o ácido gálico e extrato de yacon.

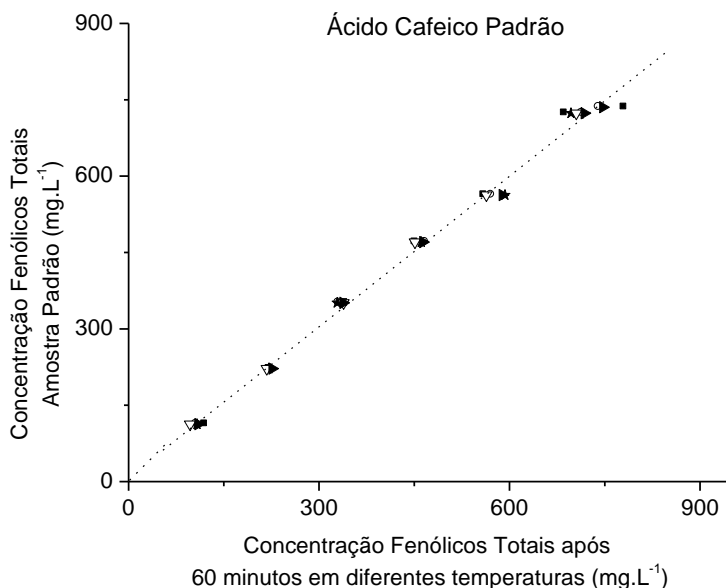


Figura 17: Concentração de fenólicos totais nas temperaturas de 20 a 60 °C, após 1 hora de aquecimento.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever as isotermas, e os parâmetros de ajuste de cada modelo são mostrados, respectivamente, nas Tabelas 13 e 14, para os ácidos gálico e cafeico e para o extrato de yacon. As médias de q e C para cada temperatura foram ajustadas aos modelos utilizando o *software* Statistica. Os desvios correspondem aos erros dos ajustes para cada parâmetro do modelo.

Tabela 13: Parâmetros do ajuste ao modelo de Langmuir para os ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon, de 20 a 60 °C.

Isoterma de Langmuir					
T (°C)	q_m (mg.g⁻¹)*	b (L.mg⁻¹)	K (L.g⁻¹)	r	R
Ácido Gálico					
20	177,12 ± 12,84 ^a	0,02 ± 0,01	4,12	0,26-0,04	0,967
30	156,69 ± 13,77 ^b	0,02 ± 0,01	2,84	0,31-0,05	0,970
40	144,02 ± 6,77 ^c	0,02 ± 0,00	2,51	0,32-0,05	0,985
50	142,18 ± 9,23 ^c	0,01 ± 0,00	2,06	0,36-0,06	0,984
60	115,80 ± 5,643 ^d	0,01 ± 0,00	1,58	0,38-0,07	0,988
Ácido Cafeico					
20	319,73 ± 17,37 ^a	0,07 ± 0,02	21,97	0,12-0,02	0,981
30	302,37 ± 10,37 ^a	0,05 ± 0,01	16,14	0,16-0,02	0,993
40	267,19 ± 10,16 ^b	0,06 ± 0,01	14,73	0,15-0,02	0,991
50	256,20 ± 9,79 ^b	0,05 ± 0,01	11,96	0,17-0,03	0,988
60	251,19 ± 9,13 ^b	0,04 ± 0,01	9,45	0,21-0,03	0,980
Yacon (padrão ácido gálico)					
20	197,17 ± 18,41 ^a	0,01 ± 0,00	1,59	0,75-0,20	0,991
30	179,37 ± 16,80 ^a	0,01 ± 0,00	1,79	0,71-0,17	0,988
40	172,29 ± 13,22 ^a	0,01 ± 0,00	1,51	0,73-0,19	0,993
50	179,73 ± 9,57 ^a	0,01 ± 0,00	2,40	0,64-0,13	0,995
60	178,01 ± 14,67 ^a	0,01 ± 0,00	2,24	0,66-0,14	0,990
Yacon (padrão ácido cafeico)					
20	156,19 ± 10,60 ^a	0,01 ± 0,00	1,91	0,74-0,17	0,994
30	141,35 ± 9,05 ^a	0,02 ± 0,00	2,20	0,69-0,14	0,993
40	134,01 ± 7,30 ^a	0,01 ± 0,00	1,86	0,72-0,15	0,995
50	129,19 ± 6,63 ^a	0,02 ± 0,00	3,22	0,58-0,09	0,993
60	135,62 ± 9,50 ^a	0,02 ± 0,01	2,85	0,62-0,11	0,990

* Valores com letras sobrescritas diferentes, na mesma coluna, diferem estatisticamente entre si de acordo com o teste de Tukey (nível de significância de 5 %).

Tabela 14: Parâmetros do ajuste ao modelo de Freundlich para os ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon, de 20 a 60 °C.

Isoterma de Freundlich			
T (°C)	K_F	n_F	R
Ácido Gálico			
20	23,74 ± 8,51	3,03 ± 0,07	0,918
30	15,51 ± 5,92	2,61 ± 0,07	0,943
40	17,97 ± 6,03	3,06 ± 0,06	0,939
50	12,54 ± 4,29	2,57 ± 0,06	0,960
60	12,20 ± 4,64	2,87 ± 0,07	0,943
Ácido Cafeico			
20	97,22 ± 32,02	5,09 ± 0,06	0,932
30	81,71 ± 24,84	4,66 ± 0,06	0,954
40	79,97 ± 25,11	5,12 ± 0,06	0,948
50	69,06 ± 20,61	4,65 ± 0,05	0,956
60	57,72 ± 14,28	4,16 ± 0,05	0,974
Yacon (padrão ácido gálico)			
20	8,65 ± 3,80	2,05 ± 0,08	0,978
30	10,60 ± 5,44	2,24 ± 0,09	0,966
40	8,56 ± 3,10	2,12 ± 0,07	0,985
50	13,47 ± 5,10	2,38 ± 0,07	0,979
60	12,40 ± 5,73	2,32 ± 0,09	0,970
Yacon (padrão ácido cafeico)			
20	9,72 ± 3,32	2,20 ± 0,07	0,984
30	11,96 ± 5,10	2,45 ± 0,08	0,970
40	9,77 ± 2,62	2,32 ± 0,05	0,989
50	15,41 ± 5,01	2,74 ± 0,06	0,979
60	13,53 ± 4,82	2,54 ± 0,07	0,978

Informações preliminares a partir do grau de interação soluto-solvente no processo de adsorção são fornecidas a partir da avaliação do fator de separação, r , que pode ser determinado a partir da constante de Langmuir (b) e da concentração inicial do adsorbato em solução. A

Tabela 13 mostra o intervalo de resultados para essa constante adimensional.

Valores de r maiores do que a unidade indicam adsorção desfavorável, com tendência do soluto em permanecer na solução. O coeficiente r pode mostrar ainda se a isoterma é linear ($r=1$), favorável ($0 < r < 1$) ou irreversível ($r=0$) (HO et al., 2002). Os resultados no presente trabalho indicaram adsorção favorável para todos os casos, uma vez que $r < 1$. Uma comparação dos resultados de r a 30 °C para os diferentes adsorbatos estudados é mostrada na Figura 18. Os menores valores são obtidos para o ácido cafeico padrão, sugerindo uma maior afinidade do carvão por este ácido fenólico. De acordo com esta classificação, a adsorção do sistema é favorecida na ordem: ácido cafeico > ácido gálico > extrato de yacon.

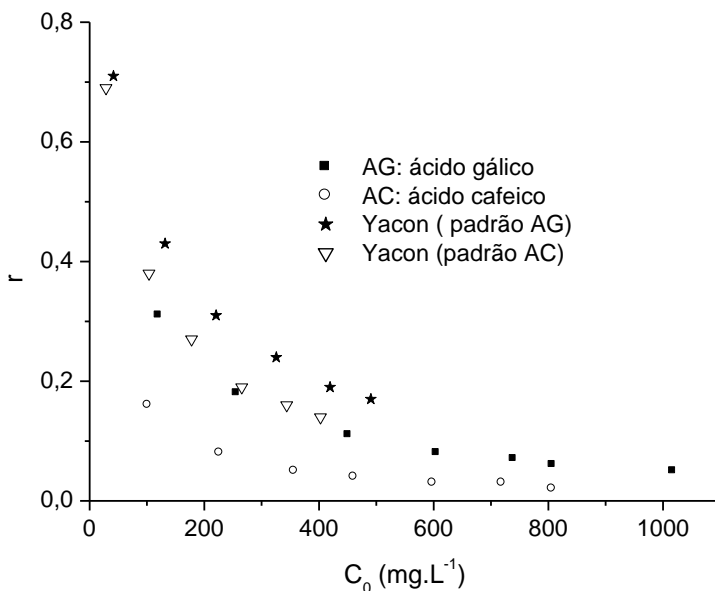


Figura 18: Plote de r em função da concentração inicial de fenólicos totais (mg.L⁻¹) a 30 °C.

Os valores do coeficiente de determinação dos modelos de Langmuir e Freundlich apresentados nas Tabelas 13 e 14, indicam que os resultados experimentais foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir, em todos os adsorbatos, nas diferentes temperaturas

estudadas. A Figura 19 mostra uma comparação dos ajustes aos modelos para os ácidos padrão gálico e cafeico a 30 °C, onde esses resultados podem ser claramente visualizados.

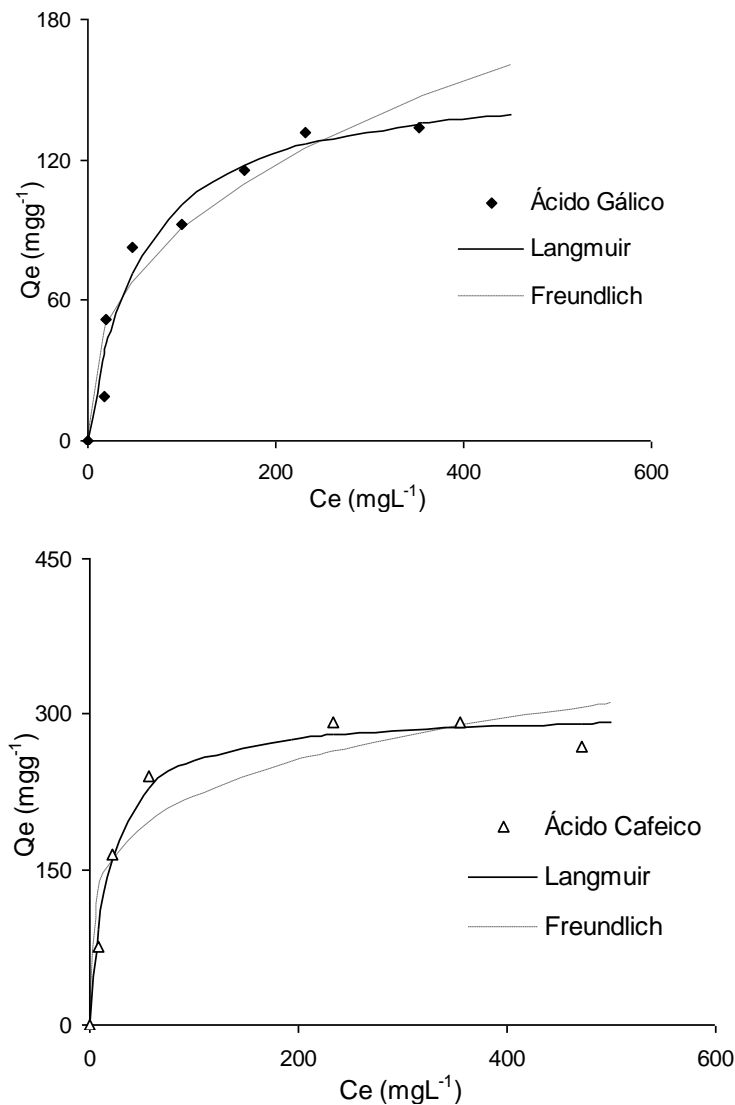


Figura 19: Ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas dos ácidos padrão gálico e cafeico a 30 °C.

As Figuras 20a e 20b mostram as médias e desvios padrão das isotermas experimentais e ajustadas ao modelo de Langmuir, nas temperaturas de 20 a 60 °C, para todos os adsorbatos estudados. A grande variação experimental encontrada para o extrato em algumas situações pode ser atribuída à variabilidade do produto natural. Considerações a respeito do ajuste ao modelo de Langmuir são mostradas na seção 4.2.6.

O maior resultado encontrado para a capacidade de máxima adsorção, q_m , foi para o ácido cafeico. Embora com características semelhantes, como massa molecular e pK_a da mesma magnitude (Tabela 11), a solubilidade dos ácidos padrão estudados é bastante distinta. Acredita-se que este seja o principal fator responsável pela diferença na capacidade de adsorção entre os compostos: ácido cafeico, menos solúvel, tem menor afinidade pelo solvente, o que o torna mais favorável à adsorção. De fato, comparando-se suas estruturas, o ácido cafeico possui uma cadeia lateral de três carbonos, que contribui para a sua baixa hidrofiliidade, aumentando sua afinidade por superfícies não-polares como é o caso do adsorvente, se comparado à água. Essa diferença chega a cerca de duas vezes o valor encontrado para o ácido gálico, de acordo com os resultados da Tabela 13.

García-Araya et al. (2003) em um estudo da capacidade de adsorção dos ácidos gálico, p-hidroxibenzóico e sirínico em carvão ativado, concluíram que o ácido gálico foi adsorvido em menor extensão devido a sua alta solubilidade em água em relação aos demais adsorbatos. De acordo com Richard et al. (2009) no estudo da adsorção de catecol, tirosol e dos ácidos verátrico, vanílico e cafeico em carvão ativado, entre compostos de tamanho similar, o efeito da solubilidade se mostrou mais importante do que as diferenças na estrutura química. Adicionalmente, o valor de q_m de $0,34 \text{ kg.kg}^{-1}$ (AC/carvão) para o ácido cafeico é próximo ao resultado encontrado neste trabalho, na temperatura de 30 °C. Pompeu et al. (2010) observaram a seguinte capacidade de adsorção para os ácidos fenólicos em resinas sintéticas: ferúlico > cafeico > gálico. Este comportamento foi atribuído principalmente à diferença de solubilidade. No presente trabalho, a capacidade de adsorção encontrada foi na seguinte ordem: ácido cafeico > extrato de yacon > ácido gálico.

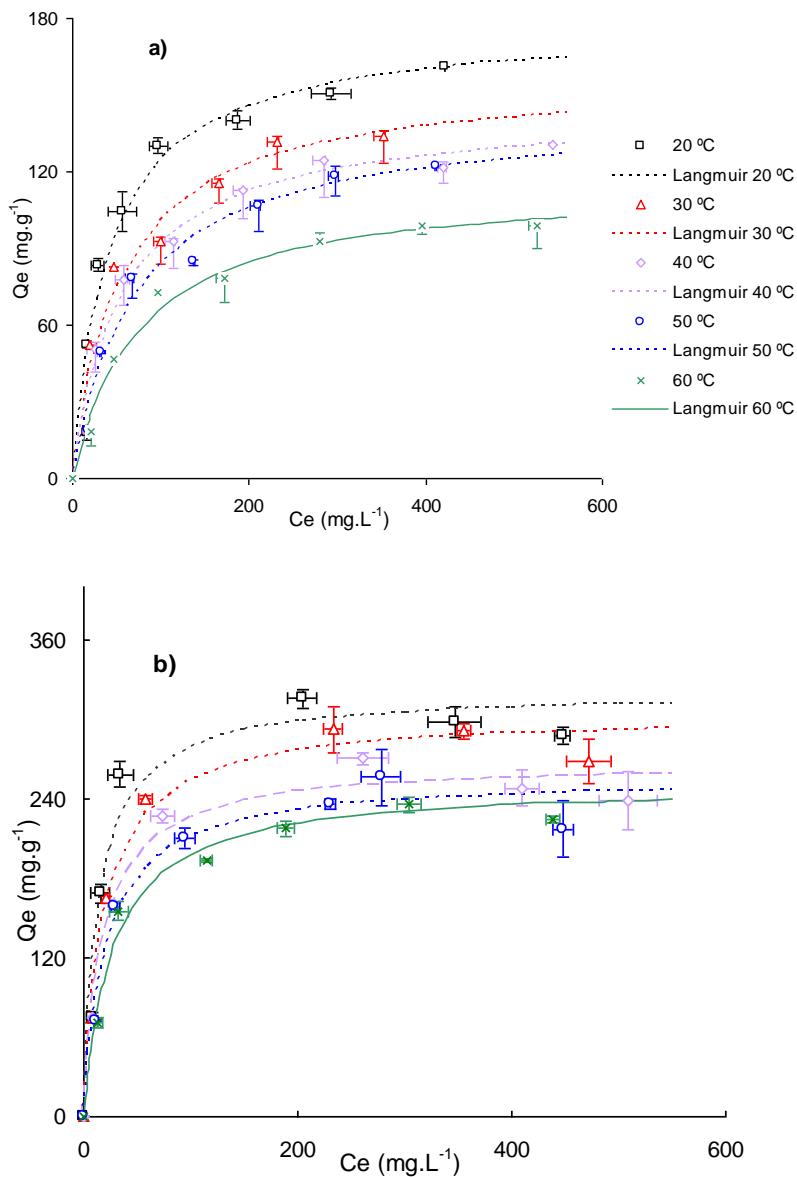


Figura 20a: Isotermas experimentais e ajustadas ao modelo de Langmuir de 20 a 60 °C para os padrões (a) ácido gálico; (b) ácido cafeico.

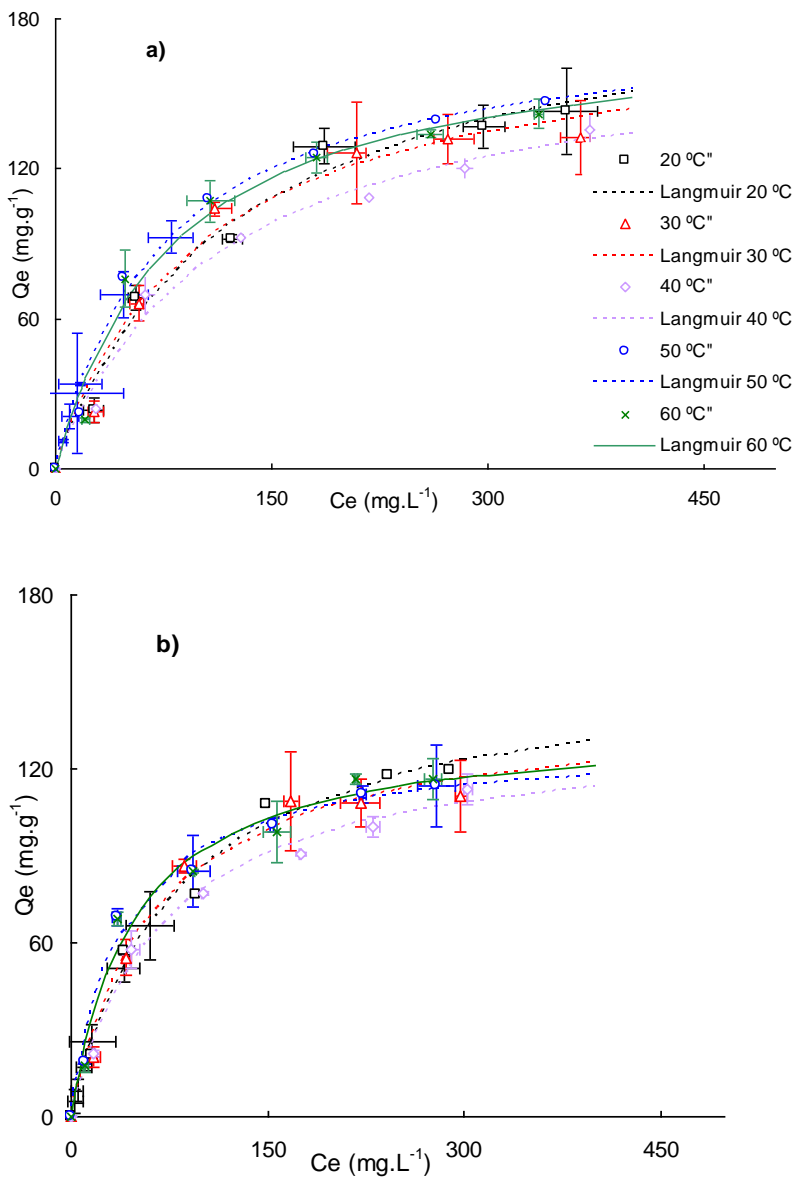


Figura 20b: Isotermas experimentais e ajustadas ao modelo de Langmuir de 20 a 60 °C para o extrato de yacon em (a) padrão ácido gálico; (b) padrão ácido cafeico.

Os grupos ligados ao anel aromático de cada ácido fenólico estudado também devem ser considerados. Dependendo da natureza do substituinte, este pode atuar como doador ou removedor de elétrons do anel. Os grupos doadores agem desestabilizando o ânion fenóxido, enquanto os retiradores o estabilizam. Estes grupamentos influenciam diretamente sobre a acidez dos compostos, e consequentemente, na capacidade de adsorção, já que afetam o efeito doador-aceptor de elétrons entre os compostos fenólicos e os grupamentos presentes na superfície do carvão. No entanto, como o pK_a de ambos os padrões é idêntico, acredita-se que este fator não tenha efeito sobre a diferença na capacidade de adsorção dos compostos estudados.

A influência da temperatura foi avaliada observando-se as variações no parâmetro de capacidade de máxima adsorção do modelo de Langmuir. O teste de Tukey foi aplicado aos valores de q_m obtidos a partir das repetições dos experimentos de adsorção, nas temperaturas de 20 a 60 °C. De acordo com o teste, a um nível de significância de 5%, a temperatura afeta a capacidade de máxima adsorção do ácido gálico em todas as temperaturas estudadas, exceto 40 e 50 °C. O teste foi menos sensível para o ácido cafeico, e somente duas faixas de temperaturas foram observadas: a primeira, de 20 a 30 °C, que foi estatisticamente diferente da segunda, de 40 a 60 °C. O mesmo teste estatístico foi aplicado ao extrato de yacon, e nenhuma diferença foi observada na faixa de temperatura estudada. Os resultados são mostrados na Tabela 13, onde as diferenças estatisticamente significativas estão indicadas por diferentes letras em sobrescrito.

4.2.4 Avaliação termodinâmica do processo de adsorção

O mecanismo de adsorção, seja ele químico ou físico, é frequentemente um indicador importante na descrição do tipo e do nível de interação entre adsorbato e adsorvente. Uma diminuição na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura pode ser um indicativo de um processo físico de adsorção. O contrário é geralmente verdadeiro para a quimissorção (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987; NASSAR e MAGDY, 1997). Nos padrões ácidos gálico e cafeico, a diminuição na adsorção com aumento da temperatura e a rápida cinética de adsorção sugerem um processo físico. Essas mesmas especulações podem ser feitas para o suco de yacon, pois a cinética é igualmente rápida, embora o comportamento da adsorção não seja linear com o aumento da temperatura. De qualquer modo, isto não é suficiente para afirmar qual o processo de adsorção envolvido.

O tipo de adsorção pode ser determinado pela avaliação das propriedades termodinâmicas energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia ou calor de adsorção (ΔH) e entropia de adsorção (ΔS), que foram obtidos a partir das equações 8, 9 e 10. Os resultados destes parâmetros para os ácidos gálico e cafeico, bem como para o extrato de yacon, são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos de adsorção dos ácidos gálico e cafeico e extrato de yacon.

Temperatura (°C)	Parâmetros	Ácido Gálico (AG)	Ácido Cafeico (AC)	Extrato yacon (AG)	Extrato yacon (AC)
20	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	-18,18	-16,14	7,83	9,57
	R	0,99	0,99	0,75	0,76
	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-50,60	-29,54	30,28	37,72
	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	-3,35	-7,48	-1,04	-1,49
		-2,84	-7,18	-1,35	-1,87
		-2,34	-6,89	-1,65	-2,24
30		-1,83	-6,59	-1,95	-2,62
40		-1,33	-6,30	-2,25	-3,00
50					
60					

Os valores negativos para a energia livre de Gibbs indicam um processo espontâneo de adsorção para todos os produtos estudados. Para os ácidos gálico e cafeico, observa-se um aumento de ΔG com o aumento da temperatura, mostrando adsorção favorável em baixas temperaturas. De acordo com Sadasivam et al. (2010), ΔG para a fisissorção varia geralmente de 0 a 20 kJ.mol⁻¹, enquanto para a quimissorção está na faixa de 80 a 400 kJ.mol⁻¹. Como observado na Tabela 15, os resultados para os ácidos padrão variam de -7,48 a -1,33 kJ.mol⁻¹, portanto, um processo fisissorção. O valor negativo de ΔS sugere que há uma diminuição no estado de desordem das moléculas durante o processo de adsorção, devido às interações com o adsorvente, com consequente diminuição de energia do meio.

Em processos exotérmicos, o valor absoluto de ΔH para a fisissorção, é, tipicamente, menor que 40 kJ.mol⁻¹, enquanto na quimissorção, valores maiores que 100 kJ.mol⁻¹ são característicos

(AIROLDI e FARIAS, 2000). Os resultados encontrados neste trabalho caracterizam a adsorção dos ácidos como um processo físico, o que torna a reversibilidade possível. Esta conclusão é sustentada pela rápida cinética da reação, nas quais fracas interações como as ligações do tipo van der Waals entre adsorvente e adsorbato são esperadas (RUTHVEN, 1997).. O valor de ΔH encontrado para o extrato de yacon, apesar de positivo, é da mesma ordem de grandeza de um processo de adsorção física, além do extrato apresentar uma cinética igualmente rápida.

4.2.5 Descontinuidades do processo de adsorção

Após o estudo das isotermas de adsorção e escolha do modelo que melhor ajustou os resultados experimentais, avaliou-se a validade dos parâmetros obtidos. De acordo com o modelo de Langmuir, 1,0 g de carvão deveria ser suficiente para a remoção de $179,370 \pm 16,795$ mg.L⁻¹ EAG (equivalente ácido gálico) ou $141,353 \pm 9,051$ mg.L⁻¹ EAC (equivalente ácido cafeico) do extrato de yacon, a 30 °C. No entanto, os experimentos mostraram que esta quantidade não foi suficiente para purificar o extrato, e cerca de metade dos compostos fenólicos permaneceu em solução. Testes com quantidades crescentes de carvão (Figura 21), indicaram que pelo menos o dobro da massa de carvão prevista pelo modelo de Langmuir é necessária para a remoção dos fenólicos em solução. Por outro lado, na faixa estudada não mais de 5 g deve ser usada, uma vez que a adição de 5 ou 10 g de carvão ativado remove somente 5% dos compostos fenólicos, expressos em EAG. Observa-se também que um platô estável é alcançado, o que significa que permanece sempre cerca de 10% de compostos fenólicos em solução. Supõe-se que existam algumas espécies de fenólicos que não têm afinidade com o tipo de adsorvente utilizado. Nota-se que a quantidade de açúcares não é afetada pelo aumento da quantidade de carvão ativado, como mostrado na Figura 21.

Resultados semelhantes foram encontrados por Caqueret et al. (2008) na remoção de polifenóis e compostos coloridos escuros de vinhaça de beterraba usando carvão ativado comercial. De acordo com os autores, o modelo de Langmuir indicou uma capacidade de máxima adsorção de 0,930 g.g⁻¹ para a medida de carbono total, enquanto os resultados experimentais foram de 0,500 g.g⁻¹ (carbono total removido/carvão adicionado). Acredita-se, como os autores mencionados acima, que a complexidade do sistema é tal que seu comportamento não pode ser perfeitamente descrito pelo modelo.

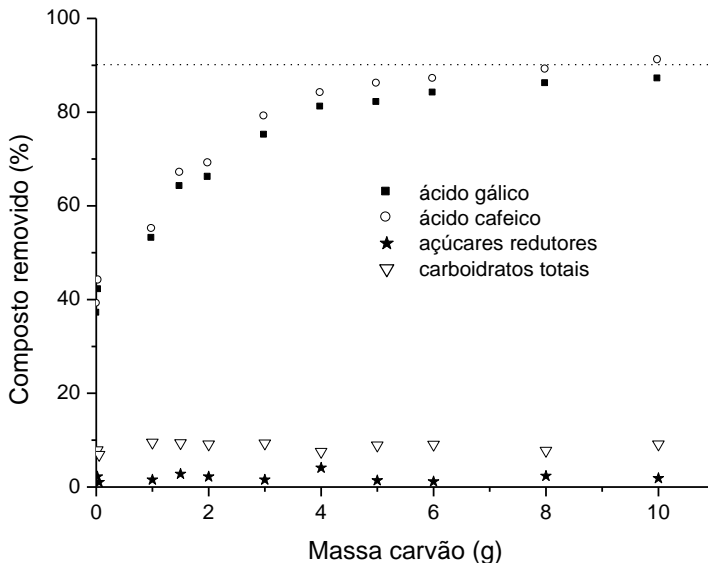


Figura 21: Capacidade de remoção de compostos fenólicos e carboidratos em extrato de yacon a 2,0 °Brix; concentração inicial: 185,50 mg.L⁻¹ EAG ou 148,6 mg.L⁻¹ EAC; pH inicial: 6,12, pH final: 5,15 (10 g.L⁻¹ carvão).

4.2.6 Considerações sobre o processo de adsorção

Embora as interações na interface sólido-solução não possam ser desprezadas para o estabelecimento do real mecanismo de ligação entre adsorvente e adsorbatos, neste trabalho, estes parecem secundários frente à velocidade com que as moléculas são atraídas para a superfície do carvão. Avaliando-se as características do carvão selecionado, e comparando-as com os demais adsorventes testados para a purificação, observa-se que é plausível afirmar que sua capacidade em adsorver as moléculas aqui estudadas está intimamente relacionada à sua elevada área superficial e volume de microporos, tornando os efeitos de química de superfície irrelevantes.

Uma comparação entre a capacidade de adsorção dos ácidos padrão e o extrato de yacon acaba se tornando tarefa difícil. Embora presentes no extrato, e em maior extensão o ácido cafeico, estes fenólicos simples não são os únicos compostos em solução. Carboidratos, proteínas, minerais, lipídeos, aminoácidos, bem como outros ácidos fenólicos simples e complexos, além de compostos originários de reações de polimerização, de escurecimento enzimático e

não-enzimático, dentre outros, podem estar presentes no extrato estudado. Embora não se possa explicar exatamente como e quais desses compostos presentes afetam o sinergismo da adsorção, a remoção dos compostos fenólicos foi eficiente, tendo em vista a complexidade da solução em estudo. O objetivo de purificação e clarificação do extrato foi alcançado, em curto espaço de tempo, com quantidade razoável de adsorvente.

Certamente, em termos científicos, um caminho muito longo ainda precisa ser percorrido para o entendimento do mecanismo de remoção desses compostos em solução, principalmente num sistema misto como é o extrato de yacon. Pesquisas semelhantes foram encontradas para a purificação de suco de maçã. Kammerer et al. (2010b) estudaram o impacto de sacarídeos e aminoácidos na interação com polifenóis de maçã em resinas adsorventes e de troca iônica. Os autores prepararam soluções modelo contendo diversos ácidos fenólicos padrão e adicionaram glicose, frutose, sacarose e aminoácidos, na tentativa de elucidar o mecanismo de interação desses compostos com as resinas estudadas. Observaram que os mesmos podem agir positiva ou negativamente sobre a recuperação de fenólicos, dependendo das condições experimentais e do tipo de adsorvente utilizado.

São muitos os fatores que podem afetar a extensão do processo de adsorção e a presença de cada composto precisa ser avaliada, em cada tipo de novo adsorvente estudado. Um controle rígido das modificações sofridas pela matéria-prima também se faz necessário, pois a cada novo lote pode haver grande variação na composição química dos tubérculos. Essa também foi uma dificuldade encontrada nesse estudo. Variações no conteúdo de carboidratos em função de processos de hidrólise, na coloração do extrato a ser purificado, quantidade de compostos fenólicos presentes, etc.

O controle do processo de clarificação do extrato pela simples medida de compostos fenólicos totais, que podem não corresponder ao parâmetro cor do suco, também é um ponto a ser destacado. Somado a esses fatores, tem-se ainda a simplicidade dos modelos de isotermas de adsorção aplicados, que ignoram as diversas interações que podem ocorrer entre os compostos presentes e também com o adsorbato em estudo. Esse conjunto de informações pode justificar a divergência entre os resultados experimentais para a capacidade de máxima adsorção e preditos pelo modelo de Langmuir. Apesar de não descrever exatamente os resultados experimentais, o modelo contribui valiosamente na interpretação das observações experimentais e dos processos envolvidos.

4.3 CONDIÇÕES DE DESSORÇÃO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS COMPOSTOS RECUPERADOS

Após a descoloração do suco de yacon utilizando a adsorção em carvão ativado, um estudo visando à recuperação dos compostos adsorvidos foi realizado. O processo aplicado foi a dessorção. A recuperação foi motivada pela possibilidade de atuação desses compostos como antioxidantes naturais, dentre outras aplicações já pontuadas.

4.3.1 Condições de dessorção

Após a saturação do carvão com os compostos escuros presentes no extrato de yacon, testes em diferentes solventes (acetona, etanol, água), temperaturas (5, 30 e 60 °C) e valores de pH (2,5; 3,7 e 6,0) foram realizados para a seleção da melhor condição de dessorção. Valores de pH maiores que 6,0 não foram testados por promoverem reações de oxidação dos compostos fenólicos desejados (FRIEDMAN e JÜRGENS, 2000; GOMES et al., 2001).

A Figura 22 mostra a porcentagem de recuperação de fenólicos totais para as diferentes condições estudadas. Observa-se que a maior recuperação foi obtida com a solução de etanol 60% e que o rendimento foi muito próximo em todas as temperaturas estudadas. Com a aplicação do teste de Duncan, a um nível de 5% de significância, observa-se que não existe diferença estatística significativa entre os resultados de recuperação de compostos fenólicos totais para a solução de etanol 60%, indicando que a temperatura, nos intervalos estudados, não afeta a capacidade de dessorção.

Tendo em vista o alto rendimento obtido com a solução de etanol 60% frente às demais, e considerando que não existe diferença significativa entre as temperaturas de 5, 30 e 60 °C, a capacidade de recuperação de fenólicos totais foi avaliada em diferentes concentrações de etanol:H₂O, na temperatura de 30 °C. Os resultados são mostrados na Tabela 16. Nesta, as letras em sobrescrito referem-se ao resultado do teste estatístico de Duncan.

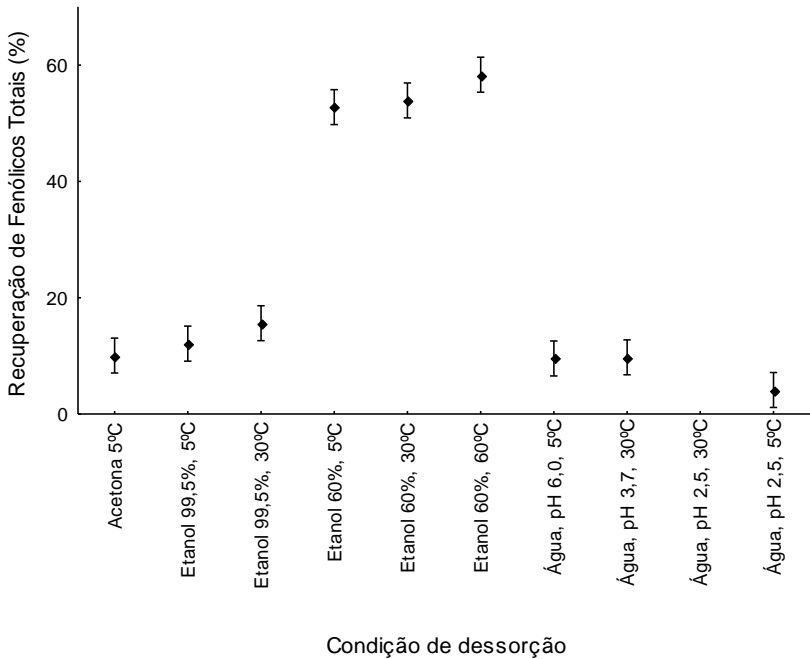


Figura 22: Capacidade de recuperação de fenólicos totais (%) em função da condição de dessorção (pH, temperatura, solvente).

Tabela 16: Capacidade de dessorção de fenólicos totais em diferentes concentrações etanol:H₂O, na temperatura de 30 °C.

Proporção Etanol:H ₂ O (v/v)	Recuperação Fenólicos Totais (%) *
0:100	10,5 ± 0,8 ^a
10:90	21,5 ± 1,9 ^b
20:80	32,8 ± 1,3 ^c
30:70	45,3 ± 0,3 ^d
40:60	52,0 ± 1,3 ^e
50:50	54,4 ± 1,5 ^e
60:40	58,5 ± 1,0 ^f
70:30	53,4 ± 0,7 ^e
80:20	47,8 ± 3,5 ^d
90:10	37,1 ± 4,0 ^g
100:0	16,0 ± 0,4 ^h

* Valores com letras sobrescritas diferentes, na mesma coluna, diferem estatisticamente entre si de acordo com o teste de Duncan (nível de significância de 5 %).

A Figura 23 mostra, além da máxima capacidade de dessorção obtida, as médias e desvios para a concentração dos compostos fenólicos totais correspondentes a cada condição de recuperação. Esta concentração depende das condições de adsorção utilizadas e também da quantidade inicial de compostos fenólicos presentes no extrato de yacon em estudo. Segundo Lachman et al. (2007) pode ocorrer variação na concentração desses compostos dependendo do genótipo, época de plantio e colheita, além da forma de extração, entre outros, assim como observado para o conteúdo de carboidratos (ASAMI et al., 1991; DOUGLAS et al., 2007).

Ensaio realizados com diferentes lotes de yacon, sendo um deles proveniente do estado de São Paulo e outro de Santa Catarina, resultaram em porcentagens de recuperação próximas a 60%, porém com concentrações de fenólicos totais significativamente diferentes (dados não mostrados). Em consequência, os compostos recuperados podem ter capacidade antioxidante também diferente.

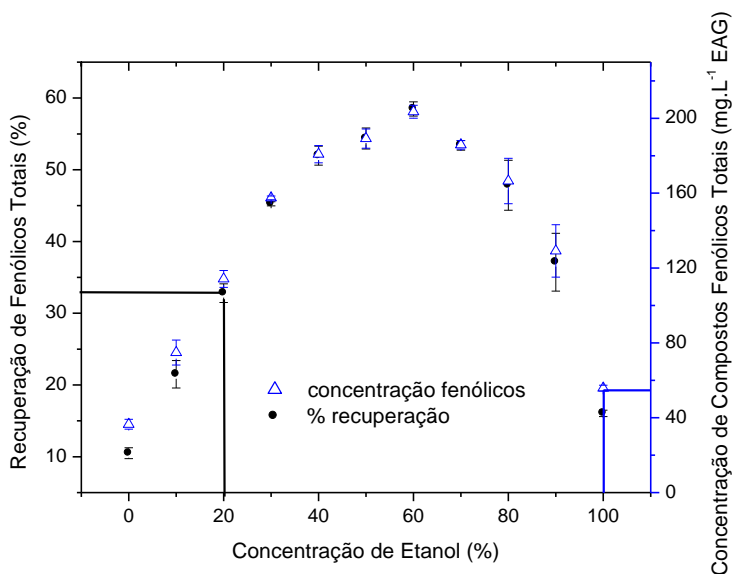


Figura 23: Capacidade de recuperação de fenólicos totais e concentração de fenólicos totais em função da concentração de etanol (%), na temperatura de 30 °C.

Desse modo podemos observar na Figura 23 que, na condição de maior rendimento da dessorção – cerca de 60% de compostos fenólicos em etanol 60% (círculos pretos) - a concentração de fenólicos totais correspondente é de aproximadamente 200 mg L⁻¹ EAG (triângulos azuis). Chama a atenção na Figura 23 a baixa recuperação obtida com as soluções de água e etanol puros, comparadas às diferentes proporções desses solventes. Resultados semelhantes foram obtidos por Kammerer et al. (2007) para a recuperação de fenólicos totais adsorvidos em resinas poliméricas, obtidos a partir de extrato de maçã. A máxima recuperação (\approx 65%) a 40 °C em etanol, também foi na concentração de 60%. Baixos rendimentos foram registrados em água pura (menos de 10%), porém em etanol puro a recuperação foi em torno de 55%. Esses resultados mostram a grande dependência da dessorção em função da polaridade do solvente utilizado. Os fatores temperatura e pH, dentro da faixa estudada, não apresentaram efeito significativo sobre as condições de dessorção.

De Sotillo et al. (1994) mostraram que água à temperatura ambiente não é um solvente muito eficiente para a extração dos ácidos clorogênico, gálico, cafeico e protocateico a partir de plantas e que melhores rendimentos foram obtidos usando metanol. Resultados similares foram obtidos por Jaroszyńska (2003). Segundo Kammerer et al. (2010a), em processo de sorção em resina em escala piloto, a recuperação e fracionamento de polifenóis extraídos a partir de maçã foi afetada pela concentração de fenólicos na alimentação da coluna, temperatura, pH e composição do eluente utilizado na dessorção. Ainda segundo os autores, etanol 96% atingiu uma recuperação de 69,6%. Em etanol 48%, rendimento de 76,9% foi obtido, resultado este de acordo com aqueles encontrados por Kammerer et al. (2007), em sistema batelada (máxima recuperação obtida em etanol 60%, observando redução brusca [32,4%] quando etanol 25% foi utilizado). Em metanol, os melhores resultados obtidos pelos pesquisadores foram em concentrações de 70 a 80%, com porcentagens de máxima recuperação na mesma ordem de grandeza. Sendo assim, a polaridade do solvente parece ser o fator primordial e de maior sensibilidade no processo de recuperação desses compostos, pois pequenas mudanças nesta propriedade causam grandes diferenças na porcentagem de recuperação.

Para um melhor entendimento a respeito do tipo de mecanismo envolvido na interação carvão ativado-fenólicos, em função do solvente utilizado, seria necessário o estudo da composição de cada fração recuperada, já que a análise feita para o controle da quantidade recuperada é por meio de uma metodologia que fornece como resultado

compostos fenólicos totais. Assim, se em concentrações de etanol puro ocorre a dessorção de compostos mais lipofílicos e em concentrações menores de etanol compostos mais hidrofílicos, uma eluição com as diferentes concentrações de etanol seria interessante e possibilitaria, de certa forma, o fracionamento dos compostos fenólicos recuperados. No entanto, a presença de outras moléculas no extrato adsorvido, como a mistura de carboidratos, proteínas, aminoácidos, fibras solúveis e minerais, também não pode ser desprezada, já que podem afetar a extensão do processo de recuperação, positiva ou negativamente, como mostrado num estudo de Kammerer et al. (2010b). Esses fatores só fazem recordar a extrema complexidade do estudo de sistemas alimentícios, que deveras sofrem processos de transformações e estão sujeitos a reações de difícil controle.

Ao nosso conhecimento, nenhuma pesquisa utilizando materiais adsorventes para a recuperação de compostos fenólicos oriundos do processamento de yacon está disponível na literatura. O único trabalho que usa carvão ativado para a clarificação de extrato de yacon é o de Hondo et al. (2000), que não fazem alusão à recuperação dos componentes adsorvidos.

4.3.2 Análise da capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante dos compostos fenólicos recuperados por processo de dessorção foi determinada para a condição de melhor recuperação, 60% de etanol, a 30 °C. Os resultados foram comparados com a capacidade antioxidante do suco de yacon bruto, sem ser submetido ao processo de adsorção. A eficiência dos compostos como sequestrador de radicais foi avaliada pela sua atividade frente a um radical livre estável, 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH[•]). Este radical apresenta inicialmente uma coloração púrpura e que absorve em um comprimento de onda de 517 nm. Por ação de um antioxidante (AH) ou uma espécie radicalar (R[•]), o DPPH[•] é reduzido, formando difenil-picril-hidrazina de coloração amarela, com consequente desaparecimento da absorção (SON e LEWIS, 2002; ALVES et al., 2010). A reação é mostrada na Figura 24:

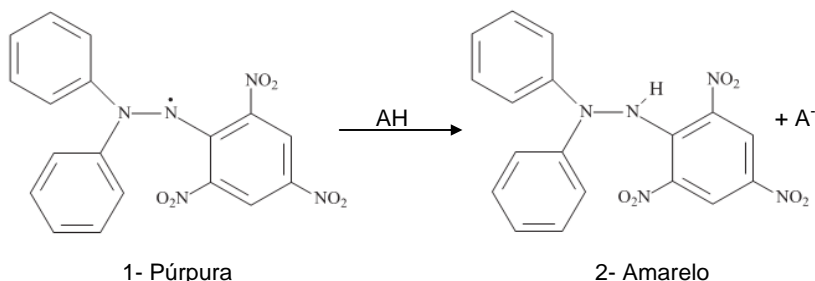


Figura 24: Ação de sequestro da forma radicalar (1) pelo antioxidante (AH), formando a espécie não radicalar (2). Adaptado de: Son e Lewis (2002); Alves et al. (2010).

A atividade antioxidante (%) corresponde à quantidade de DDPH consumida pelo antioxidante, sendo que a quantidade necessária deste para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50% é denominada concentração eficiente (EC_{50}), ou concentração inibitória (IC_{50}). Quanto maior o consumo de DPPH por uma amostra, menor será a sua EC_{50} e maior a sua atividade antioxidante (SOUZA et al., 2007).

4.3.2.1 Extrato de yacon bruto

A concentração do extrato de yacon, com capacidade para reduzir em 50% a absorbância do radical DPPH (EC_{50}), foi determinada através de uma curva de porcentagem de DPPH remanescente em função da concentração de sólidos solúveis em solução de extrato de yacon (Figura 25). O acompanhamento em função da concentração de sólidos solúveis ("Brix) facilita muito o preparo das soluções, já que a medida do teor de compostos fenólicos totais é muito mais demorada. Porém, como não existe uma correlação direta entre as concentrações de sólidos solúveis e compostos fenólicos totais presentes no extrato de yacon, o acompanhamento da capacidade antioxidante foi medido também em função da concentração de compostos fenólicos totais presentes no extrato. Esse resultado é mostrado na ampliação da Figura 25, que mostra as médias e respectivos desvios padrão.

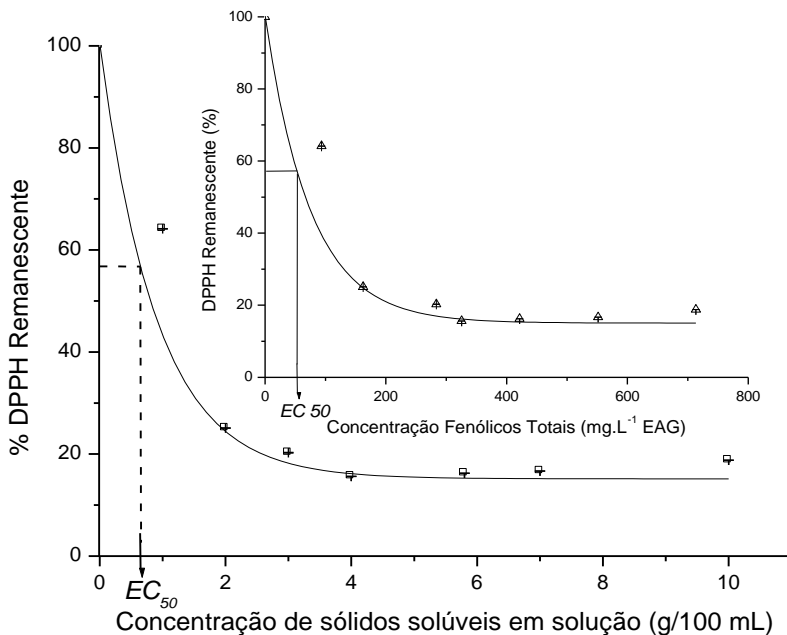


Figura 25: Porcentagem de DPPH remanescente em função da concentração de sólidos solúveis em solução de yacon ou em função da concentração de fenólicos totais (ampliação). EC_{50} é a quantidade de oxidante capaz de reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH.

De acordo com a Figura 25, a máxima porcentagem de DPPH sequestrado está em torno de 84%, e concentrações de fenólicos totais maiores que 300 mg.L⁻¹ (~ 3 °Brix), não aumentam a capacidade antioxidante. Isto é evidenciado pelo teste de Duncan a um nível de significância de 5%, que não mostra diferença estatística significativa na % de DPPH sequestrado nas concentrações de compostos fenólicos totais acima de aproximadamente 280 mg.L⁻¹ EAG. Isto indica que o uso de concentrações superiores a este valor é dispensável já que não terão influência positiva sobre a ação antioxidante na concentração de DPPH usada para estes testes (0,025 g.L⁻¹).

No presente estudo, o valor de EC_{50} (equivalente à máxima porcentagem de DPPH sequestrado) é alcançado em concentrações de sólidos solúveis bem baixas, menores que 1,0 °Brix, correspondendo a uma concentração de fenólicos totais inferior a 100 mg.L⁻¹ em EAG.

4.3.2.2 Atividade antioxidante em solução após dessorção

A determinação da capacidade antioxidante da solução dessorvida em etanol 60% mostrou uma quantidade de DPPH sequestrado de 78,6%, equivalente a uma concentração de fenólicos totais de $203,5 \pm 3,6 \text{ mg.L}^{-1}$ EAG. Esse resultado está acima da EC_{50} determinada na Figura 25, indicando que a solução recuperada pelo processo de dessorção tem efeito significativo como agente antioxidante.

Apesar de não ter sido determinada a estrutura e concentração exata de cada composto fenólico presente na solução dessorvida, trabalhos da literatura apontam como compostos majoritários em tubérculos de yacon os ácidos: clorogênico e seus isômeros, cafeico e derivados, ferúlico, gentísico, rosmarínico e gálico (VALENTOVÁ et al., 2006; SIMONOVSKA et al., 2003). Além disso, há também a possibilidade da existência de polifenóis nos extratos de yacon resultantes do processo de polimerização dos ácidos fenólicos menores, formando cadeias entre si e com aminoácidos essenciais, como o L-triptofano, presente em quantidade significativa nas raízes de yacon. Todos estes compostos podem estar presentes no extrato de yacon submetido à adsorção com carvão ativado e consequentemente, na solução dessorvida.

De fato, a atividade antioxidante do aminoácido e ácidos fenólicos citados anteriormente têm sido amplamente estudada e discutida na literatura como nos estudos de Chen e Ho, 1997; Yan et al., 1999; Setzer et al., 1999; King et al., 1999; Sud'ina et al., 1993; Nardini et al., 1995; Ley e Bertram, 2001; Chen et al., 1996; Lim et al., 1999; Kim e Kim, 2000; Cheng et. al., 2007; Mauria e Devasagayam, 2010; Son e Lewis, 2002; Cuvelier et al., 1992; Rice-Evans, Miller e Paganga, 1996, o que destaca a importância da recuperação desses compostos de alto valor agregado a partir do processo de purificação do extrato de yacon, como o aplicado neste trabalho.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EXTRATO DE YACON E CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

4.4.1 Caracterização físico-química dos extratos de yacon com e sem tratamento com carvão ativado comercial

4.4.1.1 Análises físico-químicas

Os resultados da caracterização físico-química dos extratos de yacon, antes e após o processo de purificação com carvão ativado, são mostrados na Tabela 17. Os resultados encontrados no presente trabalho são da mesma ordem de grandeza daqueles reportados por Yaginuma et al. (2007). As diferenças observadas são atribuídas à variações na matéria-prima, diferenças na época de plantio e colheita, já que quanto maior é o tempo de armazenagem dos tubérculos de yacon, menor o teor de inulina e maior o de frutose. De acordo com Asami et al. (1991) e Fukai et al. (1995) a proporção de monossacarídeos e oligofrutos varia significativamente durante o ciclo de crescimento da planta de yacon e depois da colheita.

Os resultados do conteúdo de FOS para o extrato de yacon obtidos neste trabalho concordam com os da literatura (FRANCK e LEENHEER, 2005; OJANSIVU et al., 2011). De acordo com a Tabela 17, diferenças estatisticamente significativas foram observadas para as medidas de sólidos totais, turbidez, fenólicos totais, pH, açúcares totais e redutores, frutose e Inulina/FOS após o tratamento com carvão ativado comercial, segundo o teste de Duncan a 5% de significância.

Depois da adsorção, não foi detectada a presença de proteínas e observa-se uma redução no conteúdo de fenólicos totais de aproximadamente 85% no extrato purificado, características que mostram que o processo de purificação foi satisfatório. Por outro lado, a adsorção removeu também compostos de interesse, como os açúcares redutores ($\approx 2\%$) e totais ($\approx 8\%$), e consequentemente, FOS ($\approx 11\%$). A diminuição do pH, após o processo de adsorção pode ser devido ao efeito dos grupos ácidos presentes na superfície do carvão ativado, que lhe conferem um pH_{pez} de 3,7, como mostrado anteriormente. Os demais componentes analisados não sofreram alteração estatisticamente significativa após o processo de purificação.

Tabela 17: Propriedades físico-químicas dos extratos de yacon com e sem tratamento com carvão ativado.

Parâmetros*	Sem tratamento	Com tratamento
Sólidos Totais (%)	11,39 ± 0,63 ^a	10,50 ± 0,37 ^b
Sólidos Solúveis (°Brix)	8,33 ± 0,29 ^a	8,00 ± 0,50 ^a
Proteínas (g.100 mL ⁻¹)	0,024 ± 0,003	n.d.
Cinzas (%)	0,532 ± 0,076 ^a	0,503 ± 0,050 ^a
Lipídeos (g.100 mL ⁻¹)	0,174 ± 0,019 ^a	0,177 ± 0,007 ^a
Carboidratos Totais (g.100 mL ⁻¹)	10,79 ± 0,33 ^a	9,92 ± 0,14 ^b
Açúcares Redutores (g.100 mL ⁻¹)	3,91 ± 0,03 ^a	3,83 ± 0,05 ^b
Glicose (g.100 mL ⁻¹)	0,65 ± 0,02 ^a	0,69 ± 0,02 ^a
Frutose (g.100 mL ⁻¹)	3,26 ± 0,05 ^a	3,14 ± 0,07 ^b
Sacarose (g.100 mL ⁻¹)	0,65 ± 0,18 ^a	0,53 ± 0,15 ^a
Inulina/FOS (g.100 mL ⁻¹)	6,23 ± 0,54 ^a	5,56 ± 0,34 ^b
Turbidez (NTU) [#]	85,18 ± 0,38 ^a	1,88 ± 0,10 ^b
Fenólicos Totais (mg EAG.L ⁻¹) [#]	635,83 ± 20,82 ^a	94,17 ± 2,89 ^b
pH	5,73 ± 0,03 ^a	5,27 ± 0,01 ^b

n.d.: não detectado; * Médias seguidas de letras diferentes, entre linhas, diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Duncan a 5 % de significância. # Medidas feitas nas soluções concentradas a 50 °Brix.

4.4.1.2 Análise de cor

A Tabela 18 apresenta os parâmetros de cor para as amostras de extrato de yacon com e sem tratamento com carvão, resultantes a partir da análise com o sistema CIELAB. Os parâmetros L*, a* e b* variam de 0 (preto) a 100 (branco); de - 128 (verde limão) a 127 (magenta) e, - 128 (azul) a 127 (amarelo), respectivamente. O cinza neutro aproxima-se do zero. Na caracterização da cor foram ainda levados em consideração os parâmetros C, saturação, que indica o grau de pureza, e H, a tonalidade da cor.

Tabela 18: Parâmetros de cor dos extratos de yacon, com e sem tratamento com carvão ativado.

Extrato de yacon	L*	a*	b*	C	H	IC	ΔE^*	Cor
Não-tratado	73,67	1,10	18,05	18,08	86,50	14,24	30,65	
Tratado	98,42	2,64	0,04	2,64	0,87	201,60		

Dos resultados obtidos, observa-se que o tratamento aumenta L* para valores muito próximos ao valor da cor branca, reduzindo b* a valores praticamente nulos. Esta combinação fornece uma diferença de cor entre as amostras sem e com tratamento de 30,65. A saturação C está ligada diretamente à concentração do elemento corante, sendo observada significativa redução nesse parâmetro após o tratamento. O maior contraste foi observado na tonalidade, H, que após o tratamento foi reduzido de 86,50 para 0,87. A cor resultante do produto tratado é ilustrada na Tabela 18, e indica a eficiência do processo de adsorção na remoção dos compostos responsáveis pela coloração em suco de yacon. Estes resultados confirmam que o escurecimento é dado pelos compostos fenólicos totais e proteínas, compostos estes que diminuíram significativamente com o tratamento, como mostrado na Tabela 17.

4.4.2 Condições de precipitação da inulina de yacon

Para a precipitação da inulina extraída a partir de raízes de yacon, inicialmente foram feitos testes de solubilidade para a escolha do solvente adequado, conforme descrito no item 3.5.1. Dentre os solventes testados, os que permitiram a obtenção da amostra teste – Beneo P95 – na forma solúvel quando quente e insolúvel quando frio, foram o ácido acético glacial e o álcool etílico. Destes, o etanol foi escolhido por sua facilidade de eliminação e menor toxicidade. Selecionado o solvente, novos testes foram realizados para a determinação das condições de precipitação da inulina de yacon. Após a adição de diferentes volumes de etanol em volume constante de extrato de yacon concentrado (50 °Brix), a amostra foi centrifugada e a massa de precipitado determinada gravimetricamente. A Tabela 19 mostra o efeito do volume de etanol adicionado na massa de sólido precipitado. De acordo com o teste de Duncan a um nível de 5% de significância, não existe diferença significativa entre a adição de 4, 5, 6 ou 10 mL de etanol no rendimento

da precipitação. Dessa forma, a proporção 4:1 etanol:extrato de yacon concentrado foi a relação selecionada para o processo de precipitação.

Tabela 19: Massa de sólido precipitado em função do volume de etanol adicionado no extrato de yacon a 50 °Brix.

Proporção de etanol 99,5% (mL)	Massa de sólido precipitado (g)*
1:1	0,144 ± 0,012 ^a
1:2	0,261 ± 0,005 ^b
1:3	0,294 ± 0,054 ^b
1:4	0,403 ± 0,009 ^c
1:5	0,401 ± 0,027 ^c
1:6	0,405 ± 0,023 ^c
1:10	0,414 ± 0,008 ^c

* Valores com letras sobrescritas diferentes, na mesma coluna, diferem estatisticamente entre si de acordo com o teste de Duncan (nível de significância de 5 %).

Após a precipitação, o sólido obtido foi seco em estufa a 40 °C e armazenado para caracterização. Alternativamente, o sólido foi seco por liofilização para a avaliação do efeito do tipo de secagem sobre as propriedades do FOS em pó. As mesmas condições de precipitação foram aplicadas aos extratos concentrados com ou sem tratamento com carvão ativado comercial.

Moerman et al. (2004) utilizaram a precipitação com solvente para o fracionamento de inulina comercial extraída de chicória e dália. Segundo os autores, acetona mostrou maior rendimento na precipitação, mas por questões de segurança e razões alimentares, etanol foi escolhido como o solvente no processo de precipitação. Paseephol et al. (2007) estudaram as melhores condições para a precipitação de inulina de alcachofra de Jerusalém utilizando etanol como solvente. Os pesquisadores utilizaram a metodologia de superfície de resposta para a determinação das condições ótimas de rendimento, tamanho médio da cadeia e pureza da inulina, que foram: concentração inicial do xarope de 32 °Brix, relação etanol:xarope 13:1 e temperatura de 42 °C. Segundo os autores, o rendimento da precipitação mostrou um aumento linear em função da concentração inicial de xarope. Por outro lado, avaliando-se a

pureza do precipitado, observaram que os resultados foram satisfatórios somente até uma concentração inicial de xarope de 30 °Brix.

Neste trabalho, não foi avaliado o efeito da temperatura e da concentração inicial do extrato de yacon no rendimento da precipitação. De qualquer modo, a precipitação com solventes depende grandemente da solubilidade, que está intimamente relacionada ao grau de polimerização da inulina específica. Comparações com os trabalhos presentes na literatura, como os de Moerman et al. (2004) e Paseephol et al. (2007) podem não significar resultados semelhantes. Nenhum trabalho de precipitação com solventes para inulina extraída de yacon foi encontrado na literatura.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO FOS EM PÓ E EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO E PRECIPITAÇÃO

4.5.1 Caracterização da inulina de yacon em pó

Na obtenção dos FOS de yacon na forma de pó pelo processo de precipitação aplicado neste trabalho, foi observado que o sólido formado possui características instáveis e higroscópicas. A amostra, quando exposta ao ar, mostrou a formação de aglomerados, que se intensificavam com o passar do tempo, até a completa desestruturação. A investigação da estrutura e esclarecimento das possíveis causas dessas transformações é objeto deste capítulo.

A inulina na forma de pó tem a vantagem de facilitar a manipulação, transporte, armazenamento e formulação, além de possibilitar seu uso como excipiente na indústria farmacêutica. Dependendo do processamento ou manipulação, esse pó pode apresentar-se parcial ou completamente cristalino, ou ainda como um sólido amorfo, o que pode afetar propriedades como compressibilidade, dissolução, higroscopicidade etc (RONKART et al., 2010). De acordo com André et al. (1996a, 1996b), apud Ronkart et al. (2010) e Naskar et al. (2010a, 2010b), a estrutura da célula unitária da inulina cristalina pode ser ortorrômbica ou pseudo-hexagonal, dependendo do seu nível de hidratação, ou seja, mono-hidratada ou hemi-hidratada. A principal diferença entre esses polimorfos não corresponde a nenhuma modificação na conformação da inulina, mas sim a uma variação no número de moléculas de água na célula unitária, o que significa uma modificação no estado de hidratação do cristal. Segundo os pesquisadores, é possível se obter cristais de inulina a partir de um meio aquoso, o que não é verdadeiro para um meio anidro. Desta forma, a microestrutura da inulina em pó obtida por precipitação com solvente, antes e após o processo de purificação com carvão ativado foi investigada.

Os difratogramas de raios X das inulinas tratada e não-tratada com carvão são mostrados na Figura 26. Na faixa de $4^\circ < 2\theta < 40^\circ$ as amostras apresentam halos característicos de estado amorfo, o que é plausível e comum em processos de precipitação em solução, como o empregado nesse trabalho. Como se observa na Figura 26, a purificação com carvão não causou nenhuma modificação na cristalinidade do sólido.

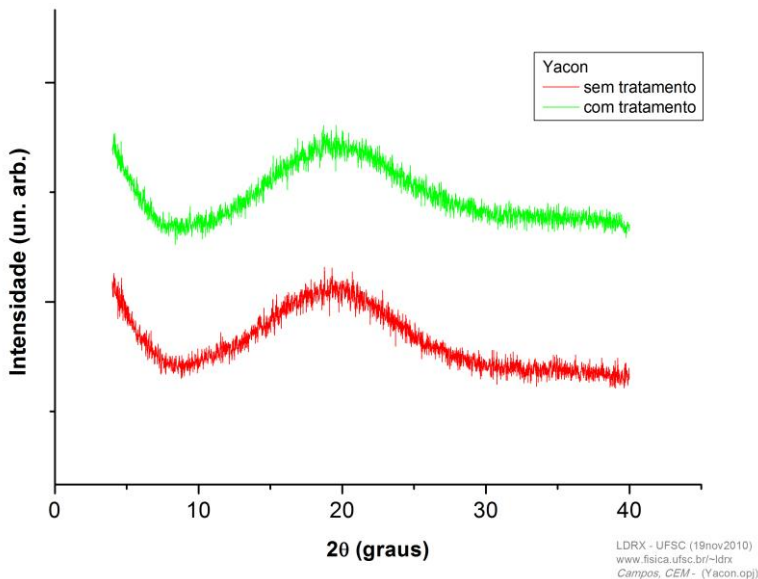


Figura 26: Difratomogramas de raios X das amostras de inulina com e sem tratamento com carvão, obtidas por processo de precipitação.

A estabilidade de um pó está intimamente relacionada à sua mobilidade estrutural e, portanto, às mudanças físicas e químicas, as quais se refletem na qualidade final do produto. A estabilidade e o tipo de arranjo cristalino do sólido estão intrinsecamente relacionados (LIU et al., 2006). Frequentemente o estado amorfo, que apresenta uma estrutura meta-estável, é resultado da remoção de água por desidratação ou congelamento. A matriz amorfa pode existir como um material vítreo muito viscoso, ou como uma estrutura amorfa “gomosa” ou “borrachuda”. O estado vítreo é uma forma da matéria que mantém a estrutura, energia e volume de um líquido, mas, cujas mudanças na energia e no volume com a temperatura são similares, em magnitude, àsquelas de um sólido cristalino (KAUZMANN, 1948). A mudança do estado vítreo para o estado “gomoso” ocorre na temperatura de transição vítrea (T_g), que é específica para cada material (COLLARES et al., 2002). A T_g é um parâmetro importante para o entendimento do mecanismo dos processos de transformação de produtos comestíveis, bem como para o controle de sua vida de prateleira (RONKART et al., 2009). A Figura 27 mostra as curvas de DSC para as amostras de FOS

de yacon, obtidas pelo processo de precipitação e secas por liofilização. A secagem por liofilização foi utilizada para manter a microestrutura do material. As curvas (1) e (2) na Figura 27 representam as amostras tratada e não tratada com carvão ativado, respectivamente. As regiões onde se observam os primeiros picos endotérmicos correspondem às temperaturas de transição vítrea de cada amostra, cujos valores médios são de 9,68 °C (T_{g1}), para a amostra tratada e 16,40 °C (T_{g2}), para a amostra sem tratamento.

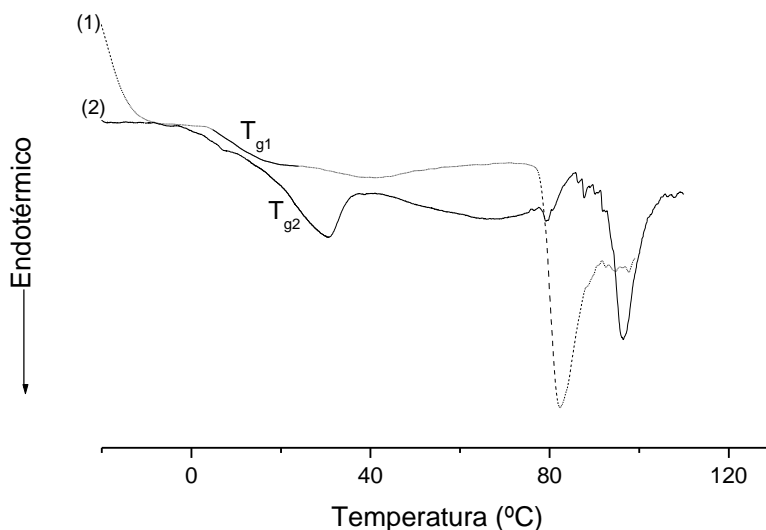


Figura 27: Curvas de DSC das amostras de inulina de yacon obtidas por precipitação e secagem por liofilização. (1) Amostra tratada com carvão ativado; (2) Amostra sem tratamento.

A temperatura de transição vítrea é específica para cada material e é afetada principalmente por fatores como a quantidade e/ou tipo de material plastificante presente, a massa molecular, a estrutura química, e a estrutura física como ramificações, reticulações, emaranhamento das cadeias. A plastificação, em nível molecular, leva a um aumento do espaço intermolecular ou volume livre, diminuindo a viscosidade local e, concomitantemente, aumentando a mobilidade (SCHALLER-POVOLNY et al., 2000; COLLARES et al., 2002). O efeito plastificante da água afeta a qualidade de produtos em pó, principalmente aqueles

com alta concentração de açúcares. Os processos de secagem por liofilização ou atomização, devido à rápida remoção de umidade, podem resultar em produtos no estado amorfo. O mesmo é verdadeiro para processos de precipitação, como o aplicado nesse trabalho. Açúcares no estado amorfo são produtos altamente higroscópicos e absorvem água quando expostos a ambientes com elevada umidade relativa. Esse processo pode causar alterações estruturais, como a cristalização e o empelotamento, que resultarão em produtos com texturas indesejáveis, como a pegajosa e a granular, de acordo com as condições de temperatura e umidade do ambiente (LEITE, MURR e PARK, 2005). O teor de água em materiais alimentícios amorfos pode definir a localização de T_g , sendo a plastificação pela água um processo típico de carboidratos de baixa massa molecular, de oligossacarídeos, polissacarídeos e de proteínas (ROOS, 1995).

Acredita-se que a instabilidade observada para as amostras de inulina obtidas na forma de pó com o uso da precipitação com solvente possa ser explicada devido à baixa T_g do material amorfo. Para elucidar essa hipótese, a morfologia das amostras foi avaliada por MEV e micrografias com ampliações de 100x são mostradas na Figura 28. As micrografias 28.a e 28.c referem-se às inulinas não-tratada e tratada com carvão, respectivamente, no início da análise, enquanto 28.b e 28.d são as mesmas amostras, mas ao término da análise. Amostras, mantidas a temperaturas inferiores à de transição vítrea e estruturalmente intactas até o momento da análise, sofreram modificação estrutural significativa durante o período da avaliação microscópica. Ao atingir a T_g , devido à exposição à temperatura ambiente e também ao aquecimento promovido pelo equipamento durante a análise, o fenômeno da plastificação pela água pode ser nitidamente acompanhado através da modificação do contorno das partículas que se tornam arredondadas e intumescidas de água. Na Figura 28.c observa-se também que a purificação com carvão modificou a estrutura morfológica da inulina, mesmo no início da análise, pois as micrografias das amostras 28.a e 28.c são diferentes. A amostra tratada, por apresentar uma T_g menor, é mais susceptível à manipulação, sendo mais facilmente modificada pela exposição às condições ambientais.

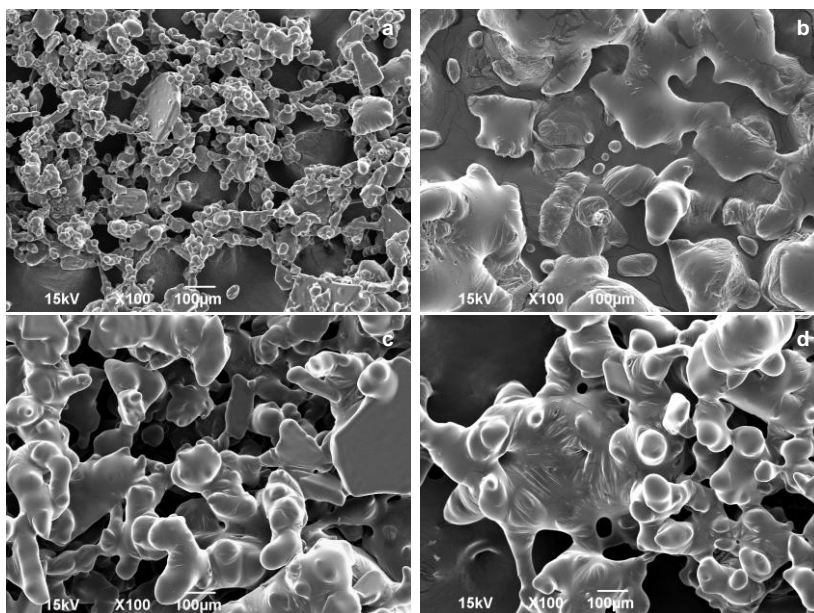


Figura 28: Micrografias das amostras de inulina de yacon: a) não-tratada no início da análise e b) no final da análise; c) tratada com carvão ativado no início da análise e d) no final da análise; aumento de 100x.

Resultados semelhantes aos observados na Figura 28 foram obtidos por Toneli et al. (2008) num estudo do efeito da umidade sobre a microestrutura da inulina em pó. Segundo os pesquisadores, a partir de uma umidade relativa de 53%, a absorção de água pela inulina em pó resultou em uma maior aglomeração das partículas, tornando-a uma massa sólida na qual não foi mais possível distinguir as microesferas inicialmente observadas. De acordo com Ronkart et al. (2006) num estudo de amostras de inulina comercial em pó armazenadas em ambientes com diferentes umidades relativas, para atividades de água de até 33% a 20 °C, o material permaneceu sob a forma de pó. Entretanto, a partir de uma atividade de água de 56% o produto encolhe e forma uma massa aglomerada.

O aumento do conteúdo de água da inulina amorfa (também aplicável a outros sacarídeos) provoca a diminuição na T_g , devido à plastificação promovida pela água. De acordo com trabalhos prévios a respeito de inulina no estado sólido, como os de Ronkart et al., 2010; Ronkart et al., 2009a; Schaller-Povolny, Smith, e Labuza, 2000; Zimeri

e Kokini, 2002, inulina amorfa absorve umidade do ar. A água é absorvida pela parte amorfa da inulina e age como um plastificante do material, o que significa que a temperatura de transição vítrea do produto amorfo diminui (ROOS & KAREL, 1991). Isto justifica os resultados mostrados na Tabela 20, onde a T_g varia de acordo com o processo de secagem usado em cada amostra. São comparadas amostras submetidas ou não à purificação com carvão, secas em estufa ou por liofilização imediatamente após a obtenção (amostra fresca) ou armazenadas por aproximadamente 4 meses.

A amostra purificada fresca seca em estufa (ensaio 2) mostrou alta higroscopicidade e um rápido processo de plastificação pela água. Neste processo, a amostra não preservou sua estrutura física. Entretanto, a amostra não purificada (ensaio 1) apresentou um comportamento muito menos higroscópico. De fato, o valor da T_g para a inulina tratada mostrou um valor negativo (-7,26 °C) indicando que uma quantidade significativa de água permanece na amostra após a secagem. Ao contrário, a amostra não tratada apresentou maior T_g (30,02 °C), justificando a estabilidade do pó.

Com o objetivo de manter-se a microestrutura de ambos os sólidos, testamos a secagem por liofilização. Para a amostra purificada (ensaio 4), o objetivo foi alcançado, o que é evidenciado pela elevação na T_g para 9,68 °C. Entretanto, a inulina não-tratada (ensaio 3) apresentou uma T_g menor que a mesma amostra seca em estufa.

Para os ensaios de 1 a 4, as prováveis temperaturas de decomposição térmica, mostradas na última coluna da Tabela 20 são menores que 100 °C. Como a maioria dos carboidratos apresenta decomposição térmica em temperaturas superiores a 100 °C supõe-se que essa diminuição seja devido à presença de água. A fim de eliminar esse efeito, um tratamento consistindo de uma etapa de aquecimento até 100 °C com subsequente resfriamento a -50 °C, seguida por um novo aquecimento foi aplicado às amostras. Os novos valores de provável temperatura de decomposição encontrados foram 140,22 e 177,05 °C para as amostras sem tratamento e tratada com carvão, respectivamente. Uma comparação com a inulina comercial Orafit P95 (ensaio 7) mostrou que, tanto a T_g como a temperatura de decomposição são próximas às da inulina de yacon sem o tratamento com carvão, nas condições de menor umidade (seca em estufa, 30,02 °C) e eliminando-se o histórico térmico (liofilizada ensaio 5, 140,22 °C).

Tabela 20: Temperatura de transição vítrea e decomposição térmica de FOS em diferentes condições de tratamento.

Ensaio	Tratamento	T _g (°C)	Decomposição (°C)
1	NTCA* – fresca seca em estufa;	30,02	99,28
2	TCA [#] – fresca seca estufa	-7,26	85,81
3	NTCA – fresca liofilizada	16,40	96,30
4	TCA – fresca liofilizada	9,68	82,20
5	NTCA – liofilizada/armazenada	14,08	140,22
6	TCA – liofilizada/armazenada	-9,24	177,05
7	Comercial Orafti P95 armazenada	26,59	137,00

* NTCA amostra não tratada com carvão ativado; #TCA amostra tratada com carvão ativado

De acordo com a Tabela 20, observa-se que as amostras sem tratamento com carvão são menos sensíveis, uma vez que a T_g praticamente não varia com o tempo de armazenamento (16,40 a 14,08 °C), diferentemente das amostras purificadas (9,68 a -7,26 °C). As amostras foram mantidas refrigeradas, mas o pequeno tempo de exposição necessário para as análises já provocou modificações na amostra purificada. Ao contrário do que se observou nas imagens de MEV e na análise de DRX, a purificação com o carvão provoca modificações significativas na estrutura da inulina purificada, o que é evidenciado pela redução na T_g, o que justifica sua maior instabilidade em função do aumento da temperatura. Esses resultados vêm ao encontro das interpretações feitas nos espectros de FTIR mostrados na Figura 29.

A Figura 29 mostra o espectro de FTIR das amostras de inulina de yacon em pó, com e sem tratamento com carvão ativado, e a comparação com a inulina comercial P95 (Beneo-Orafti), extraída de raízes de chicória. No espectro, as linhas vermelha e azul correspondem às inulinas comercial e sem tratamento com carvão, respectivamente, enquanto a linha preta representa a amostra tratada. As bandas encontradas na Figura 29 para a amostra comercial são idênticas àquelas obtidas por Lopez-Molina et al. (2005) para inulina extraída a partir de chicória e alcachofra. De acordo com os autores, estiramento OH e bandas de carbonila próximos a 3400 cm⁻¹ e 1700 cm⁻¹,

respectivamente, são característicos e indicam a presença de inulina. O espectro de infravermelho comprova a estrutura de um polissacarídeo com ligação C-O-C, característica de carboidratos, entre 1200 e 900 cm^{-1} , confirmando a ligação entre os monômeros formadores do polímero. O estiramento assimétrico do grupamento CH_2 pode ser observado em aproximadamente 2900 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 2006).

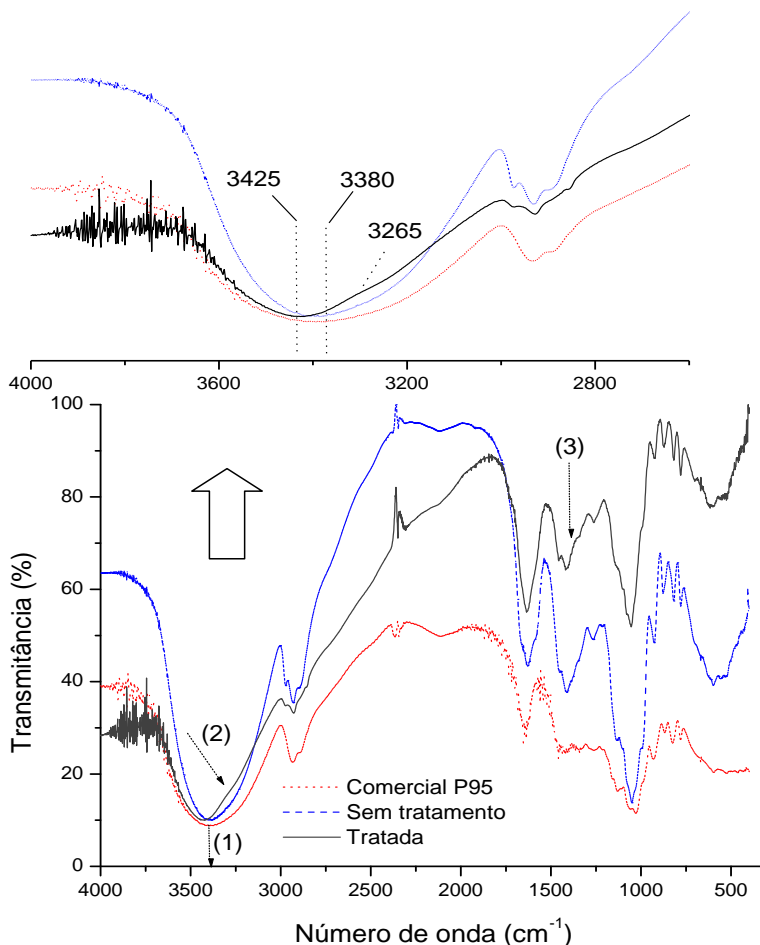


Figura 29: Espectro de FTIR das amostras de inulina de yacon tratada (linha preta); sem tratamento com carvão (linha azul) e comparação com a inulina comercial P95 extraída de chicória (linha vermelha).

O espectro das amostras comercial P95 e sem tratamento com carvão, são praticamente idênticos. Entretanto, a comparação com a amostra purificada com carvão aponta para modificações na estrutura do carboidrato. Tais evidências são destacadas na Figura 29 pelas setas e números: (1) deslocamento do pico da banda de OH para 3425 cm^{-1} na amostra tratada, cujo pico se localiza em 3380 cm^{-1} nas inulinas sem tratamento e P95; (2) aparecimento de um ombro em 3265 cm^{-1} o que não é observado nas demais amostras; (3) diminuição na intensidade do pico em 1425 cm^{-1} comparado ao pico em 1640 cm^{-1} , após a purificação. Para uma melhor visualização e caracterização das regiões 1 e 2, uma ampliação da região das hidroxilas ($3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) é também mostrada na Figura 29. A aplicação do tratamento com carvão parece modificar a estrutura da inulina, mostrando o aparecimento de frações de hidroxilas livres. Acredita-se que devido ao grande número de grupos hidroxila presentes na estrutura da inulina, eles possam formar ligações com derivados de ácidos fenólicos presentes no extrato de yacon, e que o processo de adsorção, ao remover esses compostos, acaba deixando mais hidroxilas livres e suscetíveis à absorção de água. O ombro em 3265 cm^{-1} mostra a formação de ligações hidrogênio entre moléculas de inulina e também com água. Estas observações concordam com as mudanças nas intensidades dos picos em 1425 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} . De fato, observa-se um significativo aumento na intensidade da banda de absorção em 1640 cm^{-1} com uma concomitante redução na banda em 1425 cm^{-1} (inversão de intensidade). As bandas em 1640 cm^{-1} (banda larga) e 1425 cm^{-1} estão associadas com a presença de hidroxilas livres e grupos C-H (principalmente grupos CH_2), respectivamente. Neste contexto, a remoção de compostos fenólicos e o consequente aumento no número de hidroxilas livres, favorece um aumento na intensidade da banda de absorção em 1640 cm^{-1} . Estes resultados reforçam a maior instabilidade observada para a amostra tratada quando exposta à temperatura ambiente.

De acordo com as análises físico-químicas dos extratos de yacon (Tabela 17), a purificação com carvão ativado diminui os conteúdos de fenólicos totais e proteínas, cujos efeitos são visíveis na medida de cor. Dentre os compostos removidos pelo processo de adsorção, podem-se incluir os ácidos fenólicos clorogênico, cafeico e seus isômeros, aminoácidos como o L-triptofano e outros compostos resultantes de reações de polimerização, responsáveis pelo escurecimento do suco.

A Figura 30 mostra o perfil cromatográfico da amostra de inulina de yacon submetida ao processo de purificação em carvão ativado comercial. A identificação e a concentração relativa dos compostos

presentes são mostradas na Tabela 21. De acordo com os resultados, o precipitado pode ser classificado como um frutooligossacarídeo, com um grau de polimerização de até 10 moléculas (GP 10) (QUINTEROS, 2000).

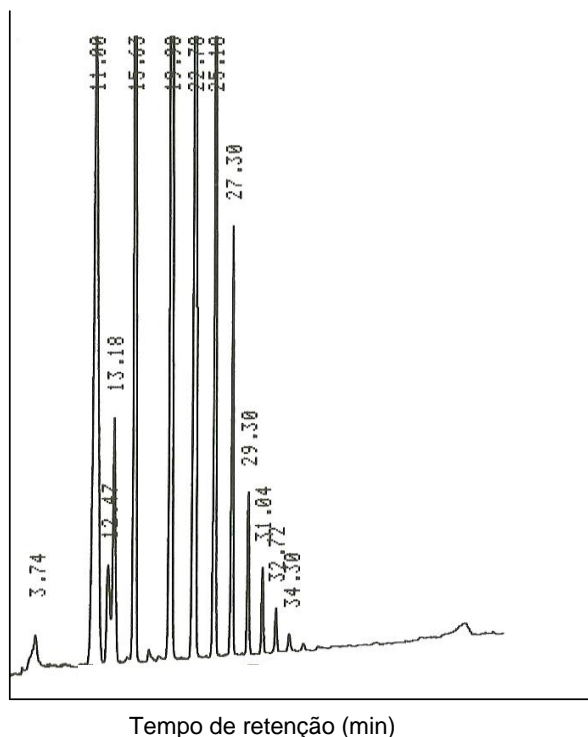


Figura 30: Perfil cromatográfico da inulina de yacon tratada com carvão ativado.

Como pode ser observado na Tabela 21, as maiores concentrações relativas encontradas foram para os carboidratos com GP 3 e 4. Além disso, verificou-se a presença de resíduos de etanol, proveniente do processo de precipitação, ainda que em concentração muito baixa, menos de 0,4%. De acordo com Manrique e Párraga (2005), a composição de açúcares presentes em yacon, em base seca, varia de 40 a 70% de FOS, 5 a 15% de sacarose, 5 a 15% de frutose e menos de 5% de glicose. Assim, os resultados aqui apresentados podem ser considerados dentro da faixa estabelecida na literatura.

A classificação da inulina de yacon como FOS acaba tornando mais atrativo o processo de extração a partir desse tubérculo, pois dispensa o fracionamento ou sua obtenção via hidrólise controlada a partir de inulina com alto GP. Esta separação é feita, pois dependendo do GP da inulina, diferentes podem ser seus atributos tecnológicos, como digestibilidade, atividade prebiótica, valor calórico, poder adoçante, capacidade de ligação com água, etc (DE GENNARO et al., 2000).

Tabela 21: Identificação cromatográfica dos oligômeros de FOS de yacon

Pico	t _R [*] (min)	Composto	C _R [*] (%)
1	3,74	etanol	0,382
2	11,00	frutose	14,376
3	12,47	glicose	1,541
4	13,18	sacarose	3,141
5	15,63	GP2	12,555
6	19,98	GP3	28,092
7	22,78	GP4	23,774
8	25,18	GP5	9,521
9	27,30	GP6	3,851
10	29,30	GP7	1,453
11	31,04	GP8	0,742
12	32,72	GP9	0,404
13	34,30	GP10	0,168

* t_R: tempo de retenção; C_R: concentração relativa

A Figura 31 mostra o gráfico de solubilidade em água, em diferentes temperaturas, para as amostras de FOS com e sem tratamento com carvão ativado. Observa-se que a amostra sem tratamento com carvão, nas temperaturas de 10 e 20 °C é menos solúvel que a amostra purificada. Em 30 °C, ambas apresentam a mesma solubilidade e acima dessa temperatura a amostra sem tratamento sofre um aumento considerável na solubilidade, até atingir $0,32 \pm 0,01$ g/100 mL a 50 °C. Inesperadamente, a amostra que foi submetida ao processo de purificação com carvão ativado, se mostrou menos solúvel com o aumento da temperatura acima de 30 °C.

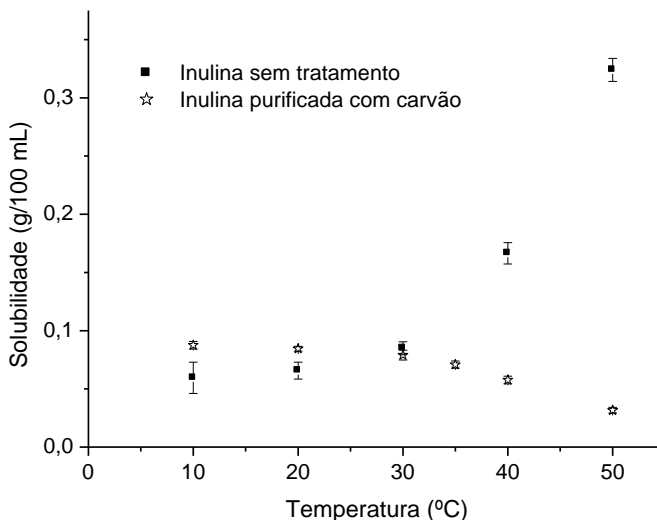


Figura 31: Curvas de solubilidade das amostras de inulina extraídas de yacon com e sem tratamento com carvão ativado comercial.

Os resultados de solubilidade para a inulina sem tratamento concordam com aqueles publicados por Kim et al. (2001), que também observaram maior solubilização em função do aumento da temperatura. Os autores, porém, verificaram valores menores de solubilidade em virtude do tipo de inulina analisada ser proveniente de chicória e apresentar um GP bem maior. Com relação ao comportamento da amostra purificada, pesquisas recentes têm mostrado que a inulina pode adotar um arranjo definido em água, formando agregados a partir de um valor mínimo de concentração (DAN et al. 2009; NASKAR et al., 2010a,b). Este comportamento foi associado a efeitos hidrofóbicos que promovem a redução da solubilidade em água quando a temperatura aumenta, provenientes de uma força puramente entrópica, o que indica a existência de um processo de auto-montagem (self-assembly).

Auto-montagem é um processo no qual os componentes, separados ou não, formam espontaneamente agregados ordenados. Pode ocorrer em escalas que vão desde molecular à macroscópica, uma vez que o próprio sistema encontra as condições necessárias. Embora a auto-montagem não se restrinja às moléculas, os conceitos relacionados a este processo se originam, historicamente, de estudos de processos moleculares. Há cinco características destes sistemas: a) *componentes*:

consistem de moléculas ou partes de macromoléculas, que interagem umas com as outras a partir de um estado de menor ordem (uma solução, agregado desordenado ou um conglomerado aleatório) para formar um estado mais ordenado (um cristal ou macromoléculas entrelaçadas); b) *interações*: geralmente fracas, como van der Waals, coulômbica, ligações de hidrogênio, hidrofóbicas ou de coordenação, que proporcionam um equilíbrio de forças atrativas e repulsivas; c) *reversibilidade*: que nesses sistemas é muito importante, porque permite que componentes se ajustem dentro dos agregados (para moléculas, estas forças são geradas termicamente). No entanto, se as colisões intermoleculares são irreversíveis, vidros são criados e não cristais; d) *o ambiente*: é tipicamente uma solução ou uma interface que deve permitir o movimento necessário para o desenvolvimento do processo; e) *transporte de massa e agitação*: para permitir o movimento das moléculas e promover o contato entre elas (WHITESITES e BONCHEVA, 2002).

No presente estudo, não se pode afirmar que seja essa a explicação para a diminuição da solubilidade na amostra estudada. Uma avaliação mais aprofundada é necessária para entender o comportamento da solubilidade da inulina extraída de yacon, especialmente no que diz respeito à influência do processo de purificação aplicado, para que se possa encontrar uma aplicação apropriada para o produto. Com os resultados encontrados, conclui-se que o método de obtenção da inulina na forma de pó é determinante sobre as características tecnológicas do produto obtido, afetando sua estabilidade física, higroscopicidade, solubilidade etc. Alteração na mobilidade da água no interior de sua estrutura pode ser um dos motivos que acarretam esse tipo de modificação.

4.5.2 Eficiência dos processos de extração e precipitação

O rendimento do processo de extração de inulina purificada foi analisado com relação à obtenção de dois tipos de produtos: xarope de FOS e FOS em pó, como normalmente são encontrados no comércio (BENEO-Orafti). De cada 120 g de yacon com casca tem-se $11,67 \pm 1,53$ mL de xarope concentrado a 50 °Brix (97 mL.kg^{-1} yacon), ou $4,68 \pm 0,094$ g sólido (39 g.kg^{-1} yacon). Dessa massa de sólidos, 81% correspondem aos FOS e o restante a outros açúcares, de acordo com os resultados de CLAE.

Além da extração de inulina, muitos outros produtos de alto valor agregado podem ser obtidos a partir desta planta. Alguns exemplos

incluem pesquisas desenvolvidas por nosso grupo, como as obtidas por Deboni et al. (2009) e Lima (2010). A primeira refere-se ao desenvolvimento de uma bananada enriquecida com fibras, provenientes do “bagaço” resultante do processo de extração da inulina de yacon. O trabalho foca o aproveitamento das fibras solúveis e insolúveis do tubérculo. A segunda mostra o processo de desenvolvimento de vinagre de yacon, a partir da matéria prima em estado de maturação excessivo e, portanto, com baixo rendimento para a obtenção de inulina. Neste caso, o bagaço produzido poderá ter o mesmo destino daquele aplicado por Deboni et al. (2009).

Em contrapartida, a possibilidade de separação dos compostos com efeitos antioxidantes, recuperados neste trabalho, beneficiam ainda mais o processo de extração de inulina a partir deste tubérculo, pelo alto valor agregado dos compostos purificados. Os preços destes ácidos são orçados no comércio em R\$ 29,40 por grama para o ácido cafeico com grau de pureza de 95%, e R\$ 328,00 com pureza de 99%; para o ácido clorogênico, R\$ 419,00 por grama a 95% de pureza (preços do fabricante Sigma-Aldrich). No que diz respeito à valorização dos produtos aqui obtidos, um procedimento de purificação posterior é necessário para alcançar tal marca.

Assim como a raiz, as folhas de yacon também apresentam efeitos benéficos para o homem, podendo ser consumidas na forma de chá. Entre as suas propriedades destacam-se efeitos medicinais contra diabetes, pressão alta, e redução nos níveis de colesterol e triglicerídeos (LACHMANN et al., 2003). Estudos relevam também aplicação das folhas como antimicrobianos e antifúngicos, atrelados, entre outros, à presença de lactonas sesquiterpênicas (LIN et al, 2003).

Apesar de todo esse potencial de aplicação, com a possibilidade de reaproveitamento de diferentes compostos na cadeia produtiva, de acordo com Da Silva (2008), o Brasil ainda importa praticamente todo FOS que necessita para a utilização nas indústrias alimentícia e farmacêutica.

Do trabalho aqui desenvolvido e exposto anteriormente, pode-se concluir que:

- ✓ A capacidade de adsorção do adsorvente deve-se principalmente à elevada área superficial e volume de poros do carvão, tornando os efeitos de química de superfície relevantes;
- ✓ Todos os adsorbatos estudados mostraram uma cinética de adsorção que podem ser consideradas como instantâneas;
- ✓ Dentre os padrões utilizados, o ácido cafeico foi aquele que mostrou maior afinidade pelo adsorvente, o que pode ser devido à sua menor solubilidade em água. Todos os demais adsorbatos apresentaram adsorção favorável;
- ✓ Os modelos de pseudo-segunda ordem e Langmuir foram os que descreveram melhor o comportamento cinético e das isotermas, respectivamente;
- ✓ O objetivo da purificação do extrato de yacon foi alcançado, necessitando pouco tempo de contato, porém utilizou-se uma quantidade razoável de adsorvente; foi observada uma pequena perda no conteúdo de frutooligossacarídeos;
- ✓ A dessorção é viável devido às características do adsorvente e grau de interação com os adsorbatos estudados, cujas interações apresentam forças de ligação da ordem de um processo físico, o qual é caracterizado pelas forças de van der Waals;
- ✓ A polaridade do solvente mostrou ter grande importância no rendimento da recuperação dos compostos fenólicos adsorvidos;
- ✓ Dentre as condições estudadas, etanol 60% se mostrou o melhor solvente na recuperação dos compostos fenólicos totais adsorvidos no carvão ativado, com rendimento de aproximadamente 60%;

- ✓ Os compostos recuperados apresentaram atividade antioxidante significativa, com uma quantidade de DPPH sequestrado de 78,6% (203,5 mg.L⁻¹ EAG).
- ✓ O carvão ativado diminuiu o teor de fenólicos totais, proteínas e açúcares (11% de FOS), melhorando também a cor pois teve um efeito branqueador sobre o extrato de yacon;
- ✓ Amostras de FOS em pó, purificadas e não purificadas, mostraram diferentes temperaturas de transição vítrea e espectros de infravermelho, os quais concordam com as modificações observadas nas micrografias de MEV, indicando uma maior suscetibilidade de absorção de água para a amostra purificada com carvão;
- ✓ A purificação com carvão ativado afetou a solubilidade da inulina, a qual diminuiu a com a elevação da temperatura a valores maiores que 30°C;
- ✓ O processamento utilizado mostrou bom rendimento na obtenção de frutooligossacarídeos a partir do yacon, seja nas formas de xarope ou de pó, além de possibilitar a recuperação de compostos fenólicos com capacidade antioxidante.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar a eficiência do carvão ativado utilizado neste trabalho na forma granular;
- ✓ Fazer estudos de adsorção em sistemas de colunas de leito fixo, permitindo a repetição de ciclos sorção/dessorção e, portanto, facilitando a reutilização do adsorvente. Posteriormente adaptar o processo para uma escala piloto, de modo a tornar viável a adaptação em escala industrial;
- ✓ Utilizar modelos mais completos na descrição dos resultados experimentais de adsorção;
- ✓ Testar a capacidade do adsorvente com relação à sua regeneração e reciclagem;
- ✓ Determinar a estrutura dos compostos fenólicos recuperados no processo de dessorção e avaliar a pureza do extrato obtido;
- ✓ Realizar testes *in vivo* para comprovar a efetividade dos fenólicos recuperados como antioxidantes;
- ✓ Estudar outros processos de obtenção da inulina na forma de pó, que garantam maior estabilidade ao produto final;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, C., FARIAS, R.F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, 23(4), p. 496-503, 2000.

AKTAS, O., ÇEÇEN, F. Effect of type of carbon activation on adsorption and its reversibility. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, p. 94–101, 2006.

ALLOUCHE, N., FKI, I., SAYADI, S. Toward a high yield recovery of antioxidants and purified hydroxytyrosol from olive mill wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, p. 267-273, 2004.

ALVES, C.K., DAVID, J.M., DAVID, J.P., BAHIA, M.V., AGUIAR, R.M., Methods for determination of *in vitro* antioxidant activity for extracts and organic compounds. *Química Nova*, 33(10), p. 2202-2210, 2010.

ANDERSON, J.W., CHEN, W.L. Plant fiber: carbohydrate and lipid metabolism. *American Journal of Clinical Nutrition*, 32, p. 346-363, 1979.

ANDERSON, J.W. Dietary fiber and human healthy. *HortScience* 25, p. 1488-1495, 1990.

ANDERSON, J.W. Dietary fibre, complex carbohydrate and coronary heart disease. *Canadian Journal of Cardiology*, 11, p. 55G- 62G, 1995a.

ANDERSON, J.W. Cholesterol - lowering effects of soluble fiber in human. In: KRITCHEVSKY, D., BONFIELD, C. (Eds.). *Dietary Fiber in Healthy and Disease*. St. Paul: Eagar Press, 1995b. p. 126-145.

ANDERSON, J.W. Short chain fatty acids in lipid metabolism: human studies. In: CUMMINGS, J.H.; ROMBEAU, J.L. and SAKATA, T. (Eds.) *Physiological and Clinical Aspects of Short Chain Fatty Acids*, New York: Cambridge University Press, 1995c. p. 509-523.

ANGELO, P.M., JORGE, N. Phenolic compounds in foods- A brief review. *Revista Instituto Adolfo Lutz*, 66(1), p. 232-240, 2007.

ANIA, C.O., PARRA, J.B., PIS, J.J. Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal. *Fuel Processing Technology*, 77-78, p. 337-343, 2002.

ANÔNIMO. Converting chicory – not just a cup of coffee, *Applied technology, Dairy Foods*, Chicago, Cahners, 94(11), p.112, October 1993.

ASAMI, T. et al. Chemical composition of yacon, a new root crop from the Andean Highlands. *Japanese Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 60, p.122-126, 1989.

ASAMI, T., MINAMISAWA, K., TSUKIHASHI, T., KANO, K., HORI, I., OHYAMA, T., KUBTOA, M., TSUKIHASHI, T. Fluctuation of oligofructan contents in tubers of yacon (*Polymnia sonchifolia*) during growth and storage. *Japanese Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 62(6), p. 621-627, 1991.

ASCHERIO, A. et al. A prospective study of nutritional factors and hypertension among US men. *Circulation*, 86, p. 1475-1484, 1992.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). *Official Methods of Analysis of A.O.A.C. International*. 16 ed., Arlington, Virgínia, VA, 1997, 2v.

ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. 5ª Edição, Oxford: Oxford University Press, 1994. Capítulo 28, p. 961-1006.

BARRET, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal American Chemical Society*, 73(1), p. 373-380, 1951.

BEKER, U., GANBOLD, B., DERTLI, H., GÜLBAYIR, D.D. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*, 51, p. 235-240, 2010.

BERNIER, J.J., PASCAL, G. Valuer énergétique des polyols (sucres-alcools). *Med. Et Nut.*, 26, p. 231-238, 1990.

BOEHM, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40, p. 145-149, 2002.

BRADFORD, M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72, p. 248-254, 1976.

BRAND-WILLIAMS, W., CUVELIER, M.E., BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT- Food Science and Technology*, 28(1), p. 25-30, 1995.

BRIGHENTI, F. et al. One month consumption of ready to- eat breakfast cereal containing inulin markedly lowers serum lipids in normolipidemic men. In: *EUROPEAN NUTRITION CONFERENCE*, 7, 1995, Vienna.

BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E., TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal American Chemical Society*, 62, p. 1723, 1940.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60, p. 309-319, 1938.

BÜHLER, W., LIEDY, W. Characterization of product qualities and its application in drying process development. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 26, p. 27-34, 1989.

BUTLER, G., RIVERA, D. Innovations in peeling technology for yacon. Project Report International Potato Center, 2004.

CAQUERET, V., BOSTYN, S., CAGNON, B., FAUDUET, H. Purification of sugar beet vinasse – Adsorption of polyphenolic and dark colored compounds on different commercial activated carbons. *Bioresource Tecnology*, 99(13), p. 5814-5821, 2008.

CARDENAS, M. Manual de plantas econômicas de Bolívia. Cochabamba, Bolívia: Ichthus, 1989.

CARPITA, N.C., KAMABUS, J., HOUSLEY, T.L. Linkage structure of fructans and fructan oligomers from *Triticum astivum* and *Fistuca arundinaceae* leaveas. *Journal of Plant Physiology.*, 134, p.162-168, 1989.

CARVALHO, M.A.M., PINTO, M.M., FIGUEIREDO-RIBEIRO, R.C.L. Inulin production by *Vernonia herbacea* as influenced by mineral fertilization and time of harvest. *Revista Brasileira de Botânica*, 21(3), 1998.

CASTILLA, M.C. “Eliminación de contaminantes orgânicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón”. 2004. Tese (Doutorado em Química Inorgânica), Facultad de Ciencias - Universidade de Granada, España.

CAVALCANTE JR., C.L. Separação de misturas por adsorção; dos fundamentos ao processo em escala comercial. 1998. 188 p. Tese submetida a concurso público para professor titular do departamento de engenharia química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

CHEN, C.Y., WU, S.C. The effects of pretreatment on the surface properties of soils. *Chemosphere*, 32, p. 1083-1090, 1996.

CHEN, J.H., HO, C.T. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 45, p. 2374-2378, 1997.

CHEN, J.-H.; SHAO, Y.; HUANG, M.-T.; CHIN, C.-K.; HO, C.-T. Inhibitory effect of caffeic acid phenethyl ester on human leukemia HL-60 cells. *Cancer Letters*, 108(2), p. 211-214, 1996.

CHENG, J.-C., DAI, F., ZHOU, B., YANG, L., LIU, Z.-L. Antioxidant activity of hydroxycinnamic acid derivatives in human low density lipoprotein: Mechanism and structure–activity relationship. *Food Chemistry*, 104, p. 132–139, 2007.

CHI, Z.-M., ZHANG, T., CAO, T.-S., LIU, X.-Y., CUI, W., ZHAO, C.-H. Biotechnological potential of inulin for bioprocesses. *Bioresource Technology* 102, p. 4295–4303, 2011.

CLAUDINO, A. Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

COLLARES, F.P., KIECKBUSCH, T.G., FINZER, J.R.D. Review: glass transition in food products, *Brazilian Journal of Food Technology*, 5, p. 117-130, 2002.

COMMITTEE ON FOOD CHEMICALS CODEX, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. 2004. *Food Chemicals Codex*, 5th edition. Washington (DC): National Academies Press.

COONEY, D.O. Adsorption design for wastewater treatment. USA: Lewis Publishers, 1999.

COUDRAY, C. et al. Effect of soluble or partly soluble dietary fibres supplementation on absorption and balance of calcium, magnesium, iron and zinc in healthy young men. *European Journal of Clinical Nutrition*, 51, p. 375-380, 1997.

COUTINHO, B.M.F., GOMES, S.A., TEIXEIRA, G.V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Química Nova*, 24(6), p. 808-818, 2001.

CRUZ, V.D., BELOTE, J.G., BELLINE, M.Z. Production and action pattern of inulinase from *Aspergillus Niger*-245: hydrolysis of inulin from several sources. *Revista de Microbiologia*, 29(4), 1998.

CUVELIER, M-E, RICHARD, H., BERSET, C. Comparison of the antioxidative activity of some acid-phenols: Structure-activity relationship. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 56(2), p. 324-325, 1992.

DA SILVA, A.S.S. A raiz da yacon (*Smallanthus sonchifollius* Poepping & Endlicher) como fonte de fibras alimentares, sua caracterização físico-química, uso na panificação e sua influência na glicemia pós-prandial. 2007. 158 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

DA SILVA, C.E.V. Produção enzimática de FOS por leveduras a partir de melaço de cana de açúcar. 2008. 53 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia de alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, p. 135, 2001.

DABROWSKI, A., PODKOSCIELNY, P., HUBICKI, Z., BARCZACK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere*, 58, p. 1049-1070, 2005.

DAN, A., GHOSH, S., MOULIK, S.P. Physicochemical studies on the biopolymer inulin: a critical evaluation of its self-aggregation, aggregate-morphology, interaction with water, and thermal stability. *Biopolymers*, 91(9), p. 687-699, 2009.

DEBONI, T.M., QUADRI, M.G.N., VANDRESEN, S., MACHADO, R.A.F. Bananada enriquecida de fibras provenientes do bagaço de yacon. In: VIII Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 2009, Campinas. *Anais do VIII Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos*, 2009.

DE BRUYN, A., ALVAREZ, A.P., SANDRA, P., DE LEENHEER, L. Isolation and identification of *O*- β -d-fructofuranosyl-(2 \rightarrow 1)-*O*- β -d-fructofuranosyl-(2 \rightarrow 1)-d-fructose, a product of the enzymic hidrolysis of the inulin from *Chicorium intybus*. Carbohydrate Research, 235 (4), p. 303-308, 1992.

DE GENNARO, S.; BIRCH, G.; PARKE, S.; STANCHER, B. Studies on the physicochemical properties of inulin and inulin oligomers. Food Chemistry, 68, p. 179–183, 2000.

DE LEENHEER, L., HOEBREGS, H. Progress in the elucidation of the composition of chicory inulin. Starch, 46, p.193, 1994.

DE MARIA, C.A.B., MOREIRA, R.F.A. Métodos para análise de ácido clorogênico. Química Nova, 27(4), p. 586-592, 2004.

DE SOTILLO D.R., HADLEY, M., HOLM, E.T. Phenolics in Aqueous Potato Peel Extract: Extraction, identification and degradation. Journal Food Science, 59 (2), p. 649, 1994.

DELZENNE, N. et al. Dietary fructo-oligosaccharides modify lipid metabolism in rats. American Journal of Clinical Nutrition, 57, suppl., p. 820S, 1993.

DELZENNE, N. et al. Effect of fermentable fructooligosaccharides on mineral, nitrogen and energy digestive balance in the rat. Life Sciences, 57, p. 1579-1587, 1995.

DOUGLAS, J.A., FOLLETT, J.M., DOUGLAS, M.H., DEO, B., SCHEFFER, J.J.C., LITTLER, R.A., & MANLEY-HARRIS, M. Effect of environment and time of planting on the production and quality of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) storage roots. New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 35(1), 107–116, 2007.

DREVON, T., BORNET, F. Les FOS: ACTILIGHT. In: MULTON, J.L. (Ed.) *Le sucre, les sucres, les edulcorants et les glucides de charges dans les IAA*. Paris: Tec & DOC, Lavoisier, 1992, p. 313-338.

DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K., REBERS, P.A., SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28(3), p. 350-428, 1956.

EISSENS, A.C., BOLHUIS, G.K., HINRICHS, W.L.J., FRIJLINK, H.W. Inulin as filler-binder for tablets prepared by direct compaction. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 15, p. 31–38, 2002.

ESCARPA, A., GONZALEZ, M.C. An overview of analytical chemistry of phenolic compounds in foods. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31(2), p. 57-139, 2001.

FANTE, L., NOREÑA, C.P.Z. Enzyme inactivation kinetics and colour changes in Garlic (*Allium sativum* L.) blanched under different conditions. *Journal of Food Engineering* 108, p. 436–443, 2012.

FARIA, P.C., ORFÃO, J.J., PEREIRA, M.F. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water research*, 38(8), p. 2043-52, 2004.

FERRO-GARCÍA, M.A., RIVERA-UTRILLA, J., BAUTISTA-TOLEDO, I., MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions. *Langmuir*, 14, p. 1880-1886, 1998.

FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FIORDALISO, M. et al. Dietary oligofructose lowers triglycerides, phospholipids and cholesterol in serum and very low density lipoproteins in rats. *Lipids*, 30, p. 163-167, 1995.

FONTANA, J. D. et al. Microbial inulinase secretion using chemically modified inulins. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45/46(1), p. 257-268, 1994.

FORTES, R.C., MUNIZ, L.B. Effects of dietary supplement with fructooligosaccharides and inulin on human organism: evidence based study. *Comunicação em Ciências da Saúde*, 20(3), p. 241-252, 2009.

FRANCK, A. Technological functionality of inulin and oligofructose. *British Journal of Nutrition*, 87(2) p. S287-S291, 2002.

FRANCK, A.; LEENHEER, L.D., *Inulin. Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry* (book). Technology & Industrial Arts. Cap.8, Wiley – VCH, 2005.

FREUNDLICH, H. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*, Matheun and Co., Ltd., London.

FREUNDLICH, J. “Kennzeichnung von elektroden und elektrodenmaterialien mit hilfe der Porengrößenverteilung und der inneren Oberfläche”. *Electrochimica Acta*, 6 (1-4), p. 35-50, 1962.

FRIEDMAN, M. Chemistry, biochemistry, and dietary role of potato polyphenols. A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(5), p. 1523-1540, 1997.

FRIEDMAN, M., JÜRGENS, H.S. Effect of pH on the stability of plant phenolic compounds, *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), p. 2101-2110, 2000.

FRITZ, W., MERK, W., SCHLÜNDER, E.U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated Carbon – II. Adsorption kinetics in batch reactors. *Chemical Engineering Science*, 36, p. 721-730, 1981.

FUKAI, K., OHNO, S., GOTO, K., HARA, Y. Seasonal growth and fluctuations of sugar content in yacon (*Polymnia sonchifolia*) during growth and dormancy. *Japanese Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 66, p.233-237, 1995.

GALANTE, R.M. Extração da inulina do alho (*Allium sativum* L. var. Chonan) e simulação dos processos em batelada e em leito fixo. 2008. 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

GARCÍA-ARAYA, J.F., BELTRÁN, F.J., ÁLVAREZ, P. AND MASA, F.J. Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agroindustrial wastewater, *Adsorption*, 9, p. 107–115, 2003.

GIBSON, G.R. et al. Selective stimulation of bifidobacteria in the human colon by oligofructose and inulin. *Gastroenterology*, 108, p. 975-982, 1995.

GIBSON, G.R., ROBERFROID, M.B. Dietary modulation of the human colonic microbiota – introducing the concept of prebiotics. *Journal of Nutrition*, 125, p. 1401-1412, 1995.

GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, p. 3973 – 3993, 1960.

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. *Journal of Colloid Interface Science*, (47), p. 755 - 765, 1974.

GLASTONE, S. Tratado de química e física. 6ª Edição, Madrid: Editora Aguilar, 1966. Capítulo XIV, 1075-1154.

GLIBOWSKI, P., & PIKUS, S. Amorphous and crystal inulin behavior in a water environment. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), p. 635–639, 2011.

GOMES, M.R.A., OLIVEIRA, M.G.A., CARNEIRO, G.E.S., BARROS, E.G., MOREIRA, M.A. Propriedades físico-químicas de polifenoxidase de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 21(1), p. 69-72, 2001.

GOMIDE, R. Operações Unitárias. 1ª. Ed., São Paulo: Reynaldo Gomide, v. 4, Cap. IV, 311-331, 1988.

GONÇALVES, C.V. Difusão em fase líquida de hidrocarbonetos em zeólita tipo y. 2001. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

GOTO, K., FUKAI, K., HIKIDA, J., NANJO, F., HARA, Y. Isolation and structural analysis of oligosaccharides from yacon (*Polymnia sonchifolia*). Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 59(12), p. 2346-2347, 1995.

GRAHAM, H., ANAN, P. Composition and digestion in the pig gastrointestinal tract of Jerusalem artichoke tubers. Food Chemistry, 22, p. 67-76, 1986.

GRAU, A., REA, J. Yacon. *Smallanthus sonchifolius* (Poep. & Endl.) H. Robinson. In: HERMANN, M., HELLER, J. (Eds.). Andean roots and tubers: ahupa, arracacha, maca and yacon. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. (Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research). Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute. Rome, Italy, 1997. p. 199-242.

GRAU, A.; REA, J. Yacon *Smallanthus sonchifolius*. (Poepp. & Endl.). Disponível: <http://www.cipotato.org>> Acesso: 15 mar. 2010.

GRUHN, E. *Inulin*-dietary fiber from chicory and fructose syrups processed thereof. Food Processing, 6. p. 7, 1994.

HALLIWELL, B., GUTTERIDGE, J.M.C. Free Radicals in Biology and Medicine, 3rd Ed.; University Press: Oxford, U.K., 1999.

HATA, Y. et al. The effect of fructo-oligosaccharides (Neosugar) on lipidemia. Geriatr. Med., 21, p. 156-167, 1983.

HAULY, M.C.O, MOSCATTO, J.A. Inulin and Oligofructosis: a review about functional properties, prebiotic effects and importance for food industry, Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, 23 (1), 105-118, 2002.

HIDAKA, H. EIDA, T. TAKIZAWA, T., TOKUNAGA, T., and TASHIRO, Y. Effects of fructo-oligosaccharides on intestinal flora and human health. Bifidobacteria Microflora, 5, p. 37-50, 1986.

HO, Y.S., McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. Process Biochemistry, 34(5), p. 451-465, 1999.

HOEBREGS, H. Fructans in foods and food products, ion-exchange chromatographic method: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 80, p.1029-1037, 1997.

HONDO, M.; NAKANO, A.; OKUMURA Y.; YAMAKI T. Effects of activated carbon powder treatment on clarification, decolorization, deodorization and fructooligosaccharides content of yacon juice. *Journal of the Japanese Society of Food Science and Technology*, 47(2), p. 148-154, 2000.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. *Handbook of chemistry and physics*. Oxford: Pergamon, 1982, v. 54, p. 2201.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part B. Organic Ligands*. Pergamon Press. Oxford, 1979a.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. *Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, 1979b.

IUB-IUPAC. Joint Commission on biochemical nomenclature and abbreviated terminology of oligosaccharide chains recommendations 1980. *Journal of Biological Chemistry*, 257, p. 334, 1982.

JAROSZYŃSKA, J. The Influence of Solvent Choice on the Recovery of Phytogenic Phenolic Compounds Extracted from Plant Material. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12(4), p. 481-484, 2003.

KAMMERER, D.R., SALEH, Z.S., CARLE, R., STANLEY, R.A. Adsorptive recovery of phenolic compounds from apple juice. *European Food Research and Technology*, 224, p. 605–613, 2007.

KAMMERER D.R., CARLE R., STANLEY R.A., and SALEH Z.S. Pilot-scale resin adsorption as a means to recover and fractionate apple polyphenols, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58 (11), p. 6621–6629, 2010a.

KAMMERER, J., KAMMERER, D.R., CARLE, R. Impact of saccharides and amino acids on the interaction of apple polyphenols with ion exchange and adsorbent resins. *Journal of Food Engineering*, 98, p. 230-239, 2010b.

KAPULER, A.M., GURUSIDDIAH, S. The twenty protein aminoacids free in the juices of our common vegetables and herbs. *Journal of Home & Consumer Horticulture*, 1(1), p. 3-18, 1994. Apud: *Food Science and Technology Abstracts*, HU105, 1994.

KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chemical Reviews*, 43, p. 219-256, 1948.

KIM, S.R.; KIM, Y.C. Neuroprotective phenylpropanoid ester of rhamnose isolated from roots of *Scrophularia buergeriana*. *Phytochemistry*, 54(5), p. 503-509, 2000.

KIM, Y. FAQIH, M.N., WANG, S.S. Factors affecting gel formation of inulin. *Carbohydrate Polymers*, 46, p. 135-145, 2001.

KING, P.J.; MA, G.; MIAO, W.; JIA, Q.; MCDOUGALL, B.R.; REINECKE, M.G.; CORNELL, C.; KUAN, J.; KIM, T.R.; ROBINSON, W.E., JR. Structure activity relationships: analogues of the caffeoylquinic and dicaffeoyltartaric acids as potent inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 integrase and replication. *Journal of Medicinal Chemistry*, 42, p. 497-509, 1999.

KNUDSEN, K.E.B., HESSOV, I. Recovery of inulin from Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus L.*) in the small intestine of man. *British Journal of Nutrition*, 74, p. 101-113, 1995.

KOK, N. et al. Involvement of lipogenesis in the lower VLDL secretion induced by oligofructose in rats. *Journal of Nutrition*, 126, p. 881-890, 1996.

KONONKOV, P.F., GINS, V.K., SMIRNOVA, M.I., SHCHERBUKHIN, V.D. Extractive carbohydrates of yacon in the Moscow region. *Dokl. Ross. Akad. S- Kh.*, 2, p. 9-10, 1998.

LACHMAN J., FERNÁNDEZ, E.C. ORSÁK, M. Yacon [*Smallanthus sonchifolia* (Poepp. et Endl.) H. Robinson] chemical composition and use – a review, *Plant Soil and Environment*, 49(6), p. 283–290, 2003.

LANGMUIR I. The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal American Chemical Society*, 40, p. 1361-1403, 1918.

LATOURRETTE, A.J., POMBEIRO, O. Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial. 2ª Ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.

LEE, S., PROSKY, L. International survey on dietary fiber: definition, analysis and reference material. *Journal of AOAC International*, 78(1), p. 22-36, 1995.

LEITE, J.T.C. Obtenção de extrato de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) por abaixamento de temperatura e secagem por spray dryer. 2001. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LEITE, J.T.C., MURR, F.E.X., PARK, K.J., Transições de fases em alimentos: Influência no processamento e na armazenagem. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 7(1), p. 83-96, 2005

LEY, J.P.; BERTRAM, H.-J. Synthesis of polyhydroxylated aromatic mandelic acid amides and their antioxidative potential. *Tetrahedron*, 57, p. 1277-1282, 2001.

LIMA, D.F. Produção de vinagre de yacon. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

LIN, F. HASEGAWA, M., KODAMA, O. Purification and Identification of antimicrobial sesquiterpene lactones from yacon (*Smallanthus sonchifolius*) leaves. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 67(10), 2154-2159, 2003.

LIN, L.-C.; KUO, Y.-C.; CHOU, J.-C. Immunomodulatory principles of *Dichrocephala bicolor*. Journal of Natural Products, 62, p. 405-408, 1999.

LINDBLOOM, B. 2010. [Acesso em 2010 nov. 10]. Disponível em: <<http://www.brucelindbloom.com>>.

LINGYUN, W., JIANHUA, W., XIAODONG, Z., TENG DA, Z., YALIN, Y., CHENGGANG, C., TIANHUA, F., FAN, Z. Studies on the extracting technical conditions of inulin from Jerusalem artichoke tubers. Journal of Food Engineering, 79(3), p. 1087-1093, 2007.

LIU, Y., BHANDARI, B., WEIBIAO, Z. Glass transition and enthalpy relaxation of amorphous food saccharides: A review. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, p. 5701-5717, 2006.

LOPEZ, H.W. et al. Fructooligosaccharides enhance mineral apparent absorption and counteract the deleterious effects of phytic acid on mineral homeostasis in rats. Journal of Nutritional Biochemistry, 11, p. 500-508, 2000.

LÓPEZ-MOLINA, D. et al. Molecular properties and prebiotic effect of inulin obtained from artichoke (*Cynara scolymus* L.). Phytochemistry, 66(12), p. 1476-1484, 2005.

MA, C.-Y., HARWALKAR, V.R., MAURICE, T.J. Instrumentation and techniques of thermal analysis in food research. In: HARWALKAR, V.R. & MA, C.-Y. Thermal Analysis of Foods. 1 ed. New York:Elsevier Applied Science, 1990, p.1-15.

MANRIQUE, I., PÁRRAGA, A. Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos Andinos: Una década de investigación para el desarrollo (1993-2003). Jarabe de yacón: principios y procesamiento. Lima: Centro Internacional de La Papa, 2005. 40p.

MANSON, J.E. et al. Body weight and mortality among women. New England Journal of Medicine, 333, p. 677-685, 1995.

MARTINEZ, M., WHITAKER, J.R. The biochemistry and control of enzymatic browning. *Trends in Food Science and Technology*, 6, p. 195-200, 1995.

MARTINOD, A., NEVILLE, A., EUVRAD, M., SORBIE, K. Electrodeposition of a calcareous layer: Effects of green inhibitors. *Chemical Engineering Science*, 64, p. 2413-2421, 2009.

MAURYA, D.K., DEVASAGAYAM, T.P.A. Antioxidant and prooxidant nature of hydroxycinnamic acid derivatives ferulic and caffeic acids. *Food and Chemical Toxicology*, 48, p. 3369–3373, 2010.

MENDOZA, E., GARCÍA, M.L., CASAS, C., SELGAS, M.D. Inulin as fat substitute in low fat, dry fermented sausages. *Meat Science*, Barking, 57, p. 387-393, 2001.

MENNE, E. et al. Prebiotic effect of the (fructosylfructose) Fm- type inulin hidrolysate in humans. In: NDO SYMPOSIUM, 1997, The Netherlands, Wageningen. Book of Abstracts. The Netherlands, 1997. p. 164.

MEYER, D., BAYARRI, S., TÁRREGA, A., COSTELL, E. Inulin as texture modifier in dairy products. *Food Hydrocolloids*, 25, p. 1881-1890, 2011.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, 31(3), p. 426-428, 1959.

MILNER, J.A. Reducing the risk of cancer. In: GOLDBERG, T. (Ed.). *Functional Foods*. London: Chapman & Hall, 1994. p. 39-70.

MODLER, H.W. Bifidogenic factors – Sources, metabolism and applications. *International Dairy Journal*, 4, p. 383-407, 1994.

MOERMAN, F.T., VAN LEEUWEN, M.B., DELCOUR, J.A. Enrichment of higher molecular weight fractions in inulin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, p. 3780–3783, 2004.

MOSCATTO, J.A., PRUDÊNCIO-FERREIRA, S.H., HAULY, M.C.O. Farinha de yacon e inulina como ingredientes na formulação de bolo de chocolate. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 24(4), 2004.

MOTA, F.L., QUEIMADA, A.J., PINHO, S.P., MACEDO, E.A. Aqueous solubility of some natural phenolic compounds, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, p. 5182– 5189, 2008.

MYERS, D. *Surfaces, Interfaces and Colloids – Principles and Applications*. Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1999. p. 202 – 204.

MYERSON, A.S. *Handbook of industrial crystallization*. 2^a ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. 304p.

NARAI-KANAYAMA, A., TOKITA, N., & ASO, K. Dependence of fructooligosaccharide content on activity of fructooligosaccharide-metabolizing enzymes in yacon (*Smallanthus sonchifolius*) tuberous roots during storage. *Journal of Food Science*, 72(6), p. S381-S387, 2007.

NARDINI, M.; D'AQUINO, M.; TOMASSI, G.; GENTILL, V.; DI FELICE, M.; SCACCINI, C. Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by caffeic acid and other hydroxycinnamic acid derivatives. *Free Radical Biology and Medicine*, 19, p. 541- 552, 1995.

NASKAR, B., DAN, A., GHOSH, S., MOULIK, S.P. Viscosity and solubility behavior of the polysaccharide inulin in water, water + dimethyl sulfoxide, and water + isopropanol media. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(7), p. 2424-2427, 2010a.

NASKAR, B., DAN, A., GHOSH, S., MOULIK, S.P. Characteristic physicochemical features of the biopolymer inulin in solvent added and depleted states. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), p. 700-706, 2010b.

NASSAR, M.M., MAGDY, Y.H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chemical Engineering Journal*, 66, p. 223-226, 1997.

NATURYS. Batata yacon desidratada. 2010. [acesso em 2010, nov. 11]. Disponível em: <<http://www.batatayacon.com.br/>>

NEVES, V.A., DA SILVA, M.A., Polyphenol oxidase from yacon roots (*Smallanthus sonchifolius*). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55 (6), p. 2424–2430, 2007.

NGAH, W.S.W., LIANG, K.H. Adsorption of gold (III) ions onto chitosan and N- carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, p. 1411-1414, 1999.

NIETO, C. Estudios agronômicos y bromatologicos en jicama (*Polymnia sonchifolia* Poep. and Endl.). Archivos Latinoamericano de Nutrición, 41, p. 213-221, 1994.

NINESS K.R. Inulin and oligofructose. What are they? Journal of Nutrition, 129, p. 1402s-1406s, 1999.

NIST CHEMISTRY WEBBOOK, 2011. Nist - National Institute of Standards and Technology. Fonte: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, acesso em janeiro.

NOGUEIRA, R.I. Processo de obtenção de inulina de chicória (*Cichorium intybus*) em pó. 2002. 113p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

OHTA, A. et al. Dietary fructooligosaccharides present osteopenia after gastrectomy in rats. Journal of Nutrition, 128, p. 106- 110, 1998.

OHTA, A. et al. Effects of fructooligosaccharides on the absorption of Mg e Ca by cectomized rats. Internation Journal for Vitamin and Nutrition Research, 64, p. 316-323, 1994.

OHYAMA, T., ITO, O., YASUYOSHI, S., IKARASHI, T., MINAMISAWA, K., KUBOTA, M., TSUKIHASHI, T., ASAMI, T. Composition of storage carbohydrate in tubers of yacon (*Polymnia sonchifolia*). Soil Science and Plant Nutrition, 36(1), p.167-171, 1990.

OJANSIVU, I., FERREIRA, C.L., & SALMINEN, S. Yacon, a new source of prebiotic oligosaccharides with a history of safe use. Trends in Food Science & Technology, 22(1), p. 40-46, 2011.

OKU, T., TOKUNAGA, R. Improvement of metabolism: effect of fructooligosaccharides on rat intestine. In: NEOSUGAR RESEARCH CONFERENCE, 2, 1984, Tokyo. Proceeding. Tokyo, p. 53-65, 1984.

OLIVEIRA, M.A., NISHIMOTO, E.K. Avaliação do desenvolvimento de plantas de yacon (*Polymnia sonchifolia*) e caracterização dos carboidratos de reserva em HPLC. Brazilian Journal of Food Technology, 7(2), p. 215-220, 2004.

ONG, S-A., SENG, C-E., LIM, P-E. Kinetics of adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution on rice husk and modified rice husk. Eletronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, 6(2), p. 1764-1774, 2007.

PASEEPHOL, T. Characterisation of prebiotic compounds from plant sources and food industry wastes: inulin from Jerusalem Artichoke and Lactulose from milk concentration permeate. 2008.197 p. Thesis (Doctorate, School of Applied Sciences, Science, Engineering and Technology Portfolio), RMIT University.

PASEEPHOL, T., SMALL, D., SHERKAT, F. Process optimisation for fractionating Jerusalem artichoke fructans with ethanol using response surface methodology. Food Chemistry, 104, p. 73 – 80, 2007.

PÉREZ ARBELÁEZ, E. (1956) Plantas Útiles de Colombia, 3ª Ed. Librería Colombiana, Camacho Roldán, Bogotá.

PILCH, S.M. Physiological effects and health consequences of dietary fiber. Bethesda : Life Sci. Res. Off., Federation of American Societies for Experimental Biology, 1987.

POLLOCK, C.J. Fructans and the metabolism of sucrose in vascular plants. New Phytologist, 104, p. 1-24, 1986.

PONCE, A.G., del VALLE, C.E., ROURA, S.I. Natural essential oils as reducing agents of peroxidase activity in leafy vegetables. *LWT-Food Science and Technology*, 37, p. 199-204, 2004.

POMPEU, D.R., MOURA, F.G., SILVA, E.M., ROGEZ H. Equilibria, kinetics and mechanisms for the adsorption of four classes of phenolic compounds onto synthetic resins. *Separation Science and Technology*, 45, p. 700-709, 2010.

PROSKY, L., HOEBREGS, H. Methods to Determine Food Inulin and Oligofructose. Nutritional and Health Benefits of Inulin and Oligofructose, *Journal of Nutrition*, 129, p. 1418S-1423S, 1999.

QUEMENER, B., THIBAUT, J.F., COUSSEMENT, P. Determination of inulin and oligofructose in food products, and integration in the AOAC method for measurement of total dietary fibre. *LWT- Food Science and Technology*, 27, p.125-132, 1994.

QUEMENER, B., THIBAUT, J.F., COUSSEMENT, P. Integration of inulin determination in the AOAC method for measurement of total dietary fiber. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21, p.175-178, 1997.

QUINTEROS, E.T.T. Produção com tratamento enzimático e avaliação do suco de yacon. 2000. 147p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RAND, M.C., GREENBERG, A.E., TARAS, M. S. Standard Methods for the Examination Water and Wastewater. Franson, M.A. Ed. American Public Health Association, Washington, DC. 1976.

REA, J. Conservatoin y manejo in situ de recursos fitogenéticos agrícolas em Bolívia. Taller electrónico sobre conservación in situ. CIP-Lima, p.24, 1995a.

REA, J. Informe de avances em raíces nativas in situ. Proyecto RTA. 1994-95. La Paz.

RENGARAJ, S., SEUNY-HYEON, M., SIVABALAN, R. Agricultural solid waste for the removal of organics: Adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management*, 22, p. 543-548, 2002.

RIBÉREAU-GAYON, P. *Les Composés Phénoliques des Végétaux*. Paris: Dunod, 1968. 254p.

RICE-EVANS, C.A., MILLER, N.J. PAGANGA, J. Estructure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids – Review article. *Free Radical Biology & Medicine*, 20(7), p. 933-956, 1996.

RICE-EVANS, C.A.; MILLER, J.; PAGANGA, G. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant science*, 2(4), p. 152-159, 1997.

RICHARD, D., NÚÑEZ, M.L.D., SCHWEICH, D. Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Adsorption capacity and isotherms. *Chemical Engineering Journal*, 148, p. 1-7, 2009.

RICHARD-FORGET, F.C., GAUILLARD, F.A. Oxidation of chlorogenic acid, catechins, and 4-methylcatechol in model solutions by combinations of pear (*Pyrus communis* Cv. Williams) polyphenol oxidase and peroxidase: A possible involvement of peroxidase in enzymatic browning. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, p. 2472-2476, 1997.

ROBERFROID, M.B. Dietary modulation of experimental neoplastic development: role of fat and fiber content and caloric intake. *Mutation Research*, 259, p. 351-362, 1991.

ROBERFROID, M.B. Dietary fiber, inulin and oligofructose: a review comparing their physiological effects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33, p.103-148, 1993.

ROBERT, L. Adsorption. Editions Techniques de l' Ingénieur, Paris: v. J2, J 2730, 1989.

ROBINSON, H. Yacon, *Smallanthus sonchifolius* (Poepp. & Endt). In: HERMAN, M., HELLER, J. *Andean roots and tubers: ahupa, arracacha, mada and yacon. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops*. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute, Rome, Italy, p. 202-242, 1997.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZALEZ, M.T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 33, p. 15-23, 1995.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F., MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, p. 271-294, 1998.

RONKART, S. et al. Determination of physical changes of inulin related to sorption isotherms: An X-ray diffraction, modulated differential scanning calorimetry and environmental scanning electron microscopy study. *Carbohydrate Polymers*, 63(2), p. 210-217, 2006.

RONKART, S.N., PAQUOT, M., FOUGNIES, C., DEROANNE, C., BLECKER, C.S. Effect of water uptake on amorphous inulin properties. *Food Hydrocolloids*, 23, p. 922-927, 2009.

RONKART, S.N., DEROANNE, C., PAQUOT, M., FOUGNIES, C., BLECKER, C.S. Impact of the crystallisation pathway of inulin on its mono-hydrate to hemi-hydrate thermal transition. *Food Chemistry* 119, p. 317-322, 2010.

ROOS, Y. Characterization of food polymers using state diagrams. *Journal Food Engineering*, 24(3), p. 339-360, 1995.

RUSAK, G., KOMES, D., LIKIC, S., HORZIC, D., KOVAC, M. Phenolic content and antioxidative capacity of green and white tea extracts depending on extraction conditions and the solvent used. *Food Chemistry*, 110(4), p. 852-858, 2008.

RUTHERFORD, P.P., WHITTLE, R. The carbohydrate composition of onions during long term cold storage. *Journal Horticultural Science*, 57, p.349-356, 1982.

RUTHVEN, D.M. "Adsorption", in: Encyclopedia of Chemical Technology. 4th. Ed., New York: John Wiley & Sons Inc., 493-528, 1991.

RUTHVEN, D.M. Encyclopedia of Separation Technology, 1, Kirk-Othmer Encyclopedia, 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.

SÁ, R.M. de; FRANCISCO, A. de. *Fibras alimentares: curso teórico-prático*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. 1999. Apostila do CERES.

SADASIVAM, S., KRISHNA, S.K., PONNUSAMY, K., NAGARAJAN, G.S., KANG, T.W., VENKATESALU, S.C. Equilibrium and thermodynamic studies on the adsorption of an organophosphorous pesticide onto "waste" jute fiber carbon. Journal of Chemical & Engineering Data, 55(12), p. 5658-5662, 2010.

SAG, Y., AKTAY, Y. Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus. Biochemical Engineering Journal, 12, p. 143-153, 2002.

SALAME, I.I., BAANDORZ, J.T. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. Journal of Colloids and Interface Science, 264, p. 307-312, 2003.

SANNO, T. Effects of Neosugar on constipation, intestinal microflora and gollbader contraction in diabetics. In: NEOSUGAR RESEARCH CONFERENCE, 3, 1986, Tokyo. Proceeding Tokio, 1986.

SANTANA, I., CARDOSO, M.H. Raiz tuberosa de yacon (*Smallanthus sonchifolius*): potencialidade de cultivo, aspectos tecnológicos e nutricionais. Ciência Rural, 38(3), p. 898-905, 2008.

SANTHY K., SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. Journal of Bioresource Technology, 97, p. 1329-1336, 2005.

SATHISHKUMAR, M., BINUPRIYA, A.R., KAVITHA, D., YUN, S.E. Kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption of 2,4-dichlorophenol by palm pith carbon. *Bioresource Technology*, 98, p. 866-873, 2007.

SCHALLER-POVOLNY, L.A., SMITH, D.E., LABUZA, T.P. Effect of water content and molecular weight on the moisture isotherms and glass transition properties of inulin. *International Journal of Food Properties*, 3(2), p. 173-192, 2000.

SETZER, W.N.; SETZER, M.C.; BATES, R.B.; NAKKIEW, P.; JACKES, B.R.; CHEN, L.; MCFERRIN, M.B.; MEEHAN, E.J. Antibacterial hydroxyl cinnamic esters from *Piper caninum* from Paluma, Northqueensland, Australia. The crystal and molecular structure of (+)-bornyl coumarate. *Planta Medica*, 65, p. 747-749, 1999.

SEVIM, A.M., HOJIYEV, R., GÜL, A., ÇELİK, M.S. An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 88, p. 25-38, 2011.

SHAHIDI, F., NACZK, M. *Food Phenolics: sources, chemistry, effects and applications*, Lancaster: Technomic, 1995.

SILVA, R.F. Use of inulin as a natural texture modifier. *Cereal Foods World*, 41(10), p. 792-794, 1996.

SILVERSTAIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7^a edição, Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SIMONOVSKA, B., VOVK, I., ANDRENŠEK, S., VALENTOVÁ, K., ULRICHOVÁ, J. Investigation of phenolic acids in yacon (*Smallanthus sonchifolius*) leaves and tubers. *Journal of Chromatography A*, 1016, p. 89-98, 2003.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), p. 603-619, 1985.

SINGLETON, V.L., KRATZER, F.H. Toxicity and related physiological activity of phenolic substances of plant origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 17, p. 497-502, 1969.

SINGLETON, V.L., ROSSI, J.A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, p. 144-158, 1965.

SOARES, S.E. Phenolic acids as antioxidants. *Revista de Nutrição*, 15 (1), p. 71-81, 2002.

SON, S., LEWIS, B.A. Free Radical Scavenging and Antioxidative Activity of Caffeic Acid Amide and Ester Analogues: Structure–Activity Relationship. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 50, p. 468–472, 2002.

SOTO, M.L., MOURE, A., DOMÍNGUEZ, H., PARAJÓ, J.C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering*, 105, p. 1–27, 2011.

SOUSA, C.M. de M., SILVA, Jr., VIEIRA-Jr, J.M., AYRES, M.C.C., da COSTA, C.L.S., ARAÚJO, D.S., CAVALCANTE, L.C.D., BARROS, E.D.S., ARAÚJO, P.B. de M., BRANDÃO, M.S., CHAVES, M.H. Total phenolics and antioxidant activity of five medicinal plants. *Química Nova*, 30(2), p. 351-355, 2007.

STRAHM, B. Fundamentals of polymer science as an applied extrusion tool. *Cereal Food World*, 43(8), p. 621-625, 1998.

SUD'INA, G.F.; MIRZOEVA, O.K.; PUSHKAREVA, M.A.; KORSHUNOVA, G.A.; SUMBATYAN, N.V.; VARFOLOMEEV, S.D. Caffeic acid phenethyl ester as a lipoxygenase inhibitor with antioxidant properties. *FEBS Letters*, 329, p. 21-24, 1993.

SUGISAKI, M., SUGA, H., SEKI, S. Calorimetric study of the glassy state, IV. *Heat capacities of glassy water and cubic ice*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 41, 2591-2599, 1968.

SUN, G., XIANGJING, X.U. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. Industrial and Engineering Chemistry Research, 36, p. 808-812, 1997.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Chemical Engineering Monographs. Elsevier; Kodansha, Tokyo, 1990.

SUZUKI, M., CUTCLIFE, J.A. Fructan in onion bulbs in relation to storage life. Canadian Journal of Plant Science, 69, p.1327-1333, 1989.

TAGUCHI, A. et al. The influence of fructooligosaccharides on the bone of model rats with ovariectomized osteoporosis. Sci. Rep. Meiji Seika Kaisha, 33, p. 37-44, 1994.

TAKENAKA, M. Caffeic acid derivatives in the roots of yacon (*Smallanthus sonchifolius*). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(3), p.793-796, 2003.

TÁRREGA, A., TORRES, J.D., COSTELL, E. Influence of the chain-length distribution of inulin on the rheology and microstructure of prebiotic dairy desserts. Journal of Food Engineering, 104(3), p. 356-363, 2011.

TONELI, J.T.C.L., PARK, K.J., MURR, F.E.X., NEGREIROS, A.A. Efeito da umidade sobre a microestrutura da inulina em pó. Ciência e Tecnologia de Alimentos 28(1), p. 122-131, 2008.

TROWEL, H., BURKITT, D. Physiological role of dietary fiber: a ten years review. Journal of Dentistry for Children, 53, p. 444-447, 1986.

TUCK, K.L., HAYBALL, P.J. Major phenolics compounds in olive oil: metabolism and health effects. Journal of Nutritional Biochemistry, 13, p. 636-644, 2002.

VALENTOVÁ, K., LEBEDA, A., DOLEZALOVÁ, I., JIROVSKÝ, D., SIMONOVSKA, B., VOVK, I., KOSINA, P., GASMANOVÁ, N., DZIECHCIARKOVÁ, M. AND ULRICHOVÁ, J. The biological and chemical variability of yacon, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, p. 1347-1352, 2006.

VALENTOVÁ, K., ULRICHOVÁ, J. *Smallanthus sonchifolius* and *Lepidium meyenii* – prospective Andean crops for the prevention of chronic diseases. *Biomedical Papers*, 147(2), p. 119-130, 2003.

VAMOS-VIGYAZO, L. Polyphenoloxidase and peroxidase in fruit and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 15, p. 49-127, 1981.

VAN HAASTRECHT, J. Promising performers; oligosaccharides present new product development opportunities for wide range of processed foods. *International Food Ingredients*, 1, p. 23-27, 1995.

VAN LOO, J. et al. On the presence of inulin and oligofructose as natural ingredients in the western diet. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 35(6), p. 525-552, 1995.

VAN LOO, J. et al. Functional food properties of nondigestible oligosaccharides: consensus report from ENDO project. *British Journal of Nutrition*, 81, p. 121-132, 1999.

VAN LOO, J. Inulin and oligofructose: health benefits and claims – A critical review: how chicory fructans contribute to zootechnical performance and well-being in livestock and companion animals. *The Journal of Nutrition*, 137(11), p. 2594S – 2597S, 2007.

VIGNOLA, F. Aplicação de processos adsorptivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos. 2011. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis –SC.

VILHENA, S.M.C, CÂMARA, F.L., KADIHARA, S.T. O cultivo do yacon no Brasil. *Horticultura Brasileira*. 18(1), p. 5-8, 2000.

VILHENA, S.M.C. Ciclo de cultivo e técnicas pós-colheita da yacon (*Polymnia sonchifolia* Poep. Endl.) em função do conteúdo de frutose total nos órgãos subterrâneos. 2001. 73 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Horticultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

VILHENA, S.M.C., CÂMARA, F.L.A., KADIHARA, T.S., SILVA, V.T.A. Cultivo y industrialización de "yacon" (*Polymnia sonchifolia* Poep. Endl.): una experiencia brasileira. WORLD CONGRESS ON MEDICINAL AND AROMATIC PLANTS FOR HUMAN WELFARE, 2. Mendoza, 1997. Abstracts. Mendoza, ICMAP/ISHS/SAIPA, Abstract P-088.

VORAGEN, A.G.J. Technological aspects of functional food-relates carbohydrates. Trends in Food Science and Technology, 9, p. 328-335, 1998.

WATERHOUSE, A.L. Determination of Total Phenolics. Current Protocols in Food Analytical Chemistry, 2002. BASIC PROTOCOL 1, cap. 1.1.1-11.1.8. John Wiley & Sons, Inc.

WEBER, Jr.W.J., MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of Sanitary Engineering Division ASCE, 89, p. 31-59, 1963.

WIEDMANN, M., JAGER, M. Synergistic sweeteners. Food Ingredients and Analysis International, p.51-56, nov-dez., 1997.

WHITESIDES, G.M., BONCHEVA, M. Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components, 2002. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(8), 4769–4774.

WILLIAMS, C.H. Effects of inulin lipid parameters in humans. Journal of Nutrition, 129, p. 1471-1473, 1999.

WILLIAMS, C.M., DICKERSON, J.W. Nutrition and cancer. Some biochemical mechanisms . Nutrition Research Reviews, 3, p. 45-100, 1990.

WU, F.C., TSENG, R.L., JUANG, R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, 35(3), p. 613-618, 2001.

YAGINUMA, S.R. Extração e purificação parcial de inulina a partir de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por adsorção em resinas de troca iônica. 2007. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

YAMASHITA, K., KANAI, K., ITAKURA, M. Effects of fructooligosaccharides on blood glucose and serum lipids in diabetic subjects. *Nutrition Research*, 4, p. 961-966, 1984.

YAN, X., SUZUKI, M., OHNISHI-KAMEYAMA, M., SADA, Y., NAKANISHI, T., NAGATA, T. Extraction and Identification of Antioxidants in the Roots of Yacon (*Smallanthus sonchifolius*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, p. 4711–4713, 1999.

YANG, R.T. Adsorbentes: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

YASUHIRO, Y. Squeezing of transparent concentrated juice from yacon (*Polymnia sonchifolia*). Japanese Kokai Tokkyo Koho (2000), 2 p. Código: JKXXAF JP 2000157233 A 20000613. Patente escrita em Japonês.

YORUK, R., MARSHALL, M.R. Physicochemical properties and function of plant polyphenoloxidase. A Review. *Journal of Food Biochemistry*, 27, p. 361-422, 2003.



YUN, J.W. Fructooligosaccharides – occurrence, preparation and application. *Enzyme and Microbial Technology*, 19, p.107-117, 1996.

ZARDINI, E. Ethnobotanical notes on yacon, *Polymnia sonchifolia* (Asteraceae). *Economic Botany*, 45(1), p. 72-85, 1991.

ZAWANI, Z., LUQMAN, C.A., CHOONG, T.S.Y. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: adsorption of remazol black 5 on the palm kernel shell activated carbon (PKS-AC). *European Journal of Scientific Research*, 37(1), 67-76, 2009.

ZIMERI, J.E., KOKINI, J.L. The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin. *Carbohydrate Polymers*, 48, p. 299–304, 2002.

Os anexos 1 e 2 são referentes aos depósitos de pedido de patente ou certificado de adição desenvolvidos durante o período de doutoramento, embora os resultados referentes à patente intitulada “Processo de obtenção de inulina a partir de bulbos” não estejam descritos nesta tese.

< Uso exclusivo	
 <small>INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL PROTOCOLO GERAL</small>	
11/08/2010	017100001205 11:19 RESC
 0000221004789631 Espaço reservado ao protocolo	

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:

O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e na

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: Solange Vandresen
- 1.2 Qualificação Bacharel/Licenciada Química
- 1.3 CNPJ/CPF: 03373821908
- 1.4 Endereço Completo Rodovia SC 482 Km 15,
- 1.5 CEP: 88750000 1.6 Telefone (
- 1.8 E-mail: sol_niehues@msn.com


2. Natureza: ☒ Invenção ☐ Modelo

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada: P

< Uso exclu

INPI INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PROTÓTIPO GENÉ

11/08/2010 017100001206
11:21 RESC



0000221004789887
Espaço reservado ao protocolo

DEPÓSITO DE PEDIDO DE PATENTE

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:
O requerente solicita a concessão de um privilégio na natureza e

1. Depositante (71):

- 1.1 Nome: Solange Vandresen
- 1.2 Qualificação Bacharel/Licenciada Química
- 1.3 CNPJ/CPF: 03373821908
- 1.4 Endereço Completo Rodovia SC 482 Km 15
- 1.5 CEP: 88750000 1.6 Telefone
- 1.8 E-mail: sol_niehues@msn.com

2. Natureza: ☒ Invenção ☐

Escreva, obrigatoriamente, e por extenso, a Natureza desejada:

3. Título da Invenção ou Modelo de Utilidade ou C
DESCOLORAÇÃO DE INULINA/FOS DE TUBÉRCU
PROCESSO DE SORÇÃO